

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФАКУЛЬТЕТУ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ, ОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

**ПРАКТИКУМ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.
РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Навчальний посібник

Вінниця

2021

УДК 547(076.5)
П 69

*Рекомендовано Вченою радою ДонНУ імені Василя Стуса
(протокол № 18 від 25.06.2021 р.)*

Укладачі:

О. М. Швед, д-р хім. наук, професор;
С. Л. Богза, д-р хім. наук, старший науковий співробітник;
Є. А. Бахалова, завідувач навчальної лабораторії;
Н. С. Ситник, завідувач навчальної лабораторії.

Рецензенти:

А. П. Ранський, д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету;
Г. М. Розанцев, д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса.

П 69 Практикум з органічної хімії. Реакційна здатність органічних сполук / уклад. О. М. Швед, С. Л. Богза, Є. А. Бахалова, Н. С. Ситник. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2021. 144 с.

ISBN

Наведені основні методи очистки органічних сполук, ідентифікації синтезованих речовин, атлас хімічного посуду, техніка безпеки, лабораторні роботи з методів очистки та синтезу органічних сполук. Експериментальні розділи доповнено розділом з реакційної здатності основних класів органічних сполук та базовою інформацією щодо механізмів органічних реакцій.

Посібник призначений для студентів СО «Бакалавр» під час вивчення органічної хімії, може бути корисним студентам під час виконання експериментальної наукової роботи, курсових та магістерських робіт.

УДК 547(076.5)

ISBN

© Швед О. М., 2021
© Богза С. Л., 2021
© Бахалова Є. А., 2021
© Ситник Н. С., 2021
© ДонНУ імені Василя Стуса, 2021

ВСТУП

Метою практикуму з курсу «Органічна хімія» є систематичне формування у студентів експериментальних навичок, що базуються на теоретичних знаннях.

Теоретичний матеріал з реакційної здатності органічних сполук та основних уявлень щодо механізмів органічних реакцій надає змогу більш ґрунтовно підготуватися до виконання лабораторних робіт. Для виконання експерименту студенту рекомендується повторити теоретичний матеріал за відповідним розділом, ознайомитися з основними методами, що використовуються для отримання органічних речовин вказаного типу, навчитися виділяти, очищати отримані продукти та ідентифікувати їх. Свідоме виконання роботи передбачає обґрунтування вибору тих або інших умов реакції та установки, чіткий опис проведеного дослідження, акуратні записи в лабораторному журналі.

Видання охоплює правила техніки безпеки, які треба виконувати в лабораторії органічного синтезу, опис основних методів роботи, виділення та очистки речовин, визначення основних фізичних констант органічних сполук, атлас хімічного посуду для виконання робіт в органічному практикумі. Наведені методики якісного визначення органічних речовин («Малий практикум») та типові методики синтезу певних органічних сполук.

Для успішного проходження лабораторного практикуму наведені теоретичні розділи, які дають змогу систематизувати властивості органічних сполук та механізми реакцій, за якими реалізуються ці реакції.

1. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

Органічні речовини та реактиви для їхнього отримання тією чи іншою мірою є токсичними, вогнебезпечними та вибухонебезпечними. Працюючи в лабораторії, необхідно чітко дотримуватися правил техніки безпеки й охорони праці.

1. Працювати одному в лабораторії категорично заборонено, оскільки в разі нещасного випадку нікому буде надати допомогу та ліквідувати наслідки аварійної ситуації. Починати роботу потрібно тільки в присутності викладача або лаборанта, отримавши від них дозвіл. На заняттях обов'язково використовувати спецодяг (халат), а в разі необхідності – гумові рукавички, захисні окуляри або щитки.

2. Під час роботи в лабораторії потрібно дотримуватися чистоти, порядку та тиші на своєму робочому місці та в лабораторії. Виконання експериментальної частини можна починати лише після ретельного ознайомлення з приладами (хімічним посудом) та устаткуванням (електро- і газонагрівальними приладами тощо), що використовують у цій лабораторній роботі, технікою виконання дослідів, хімічними, фізичними та токсикологічними властивостями реагентів і розчинників, отримавши дозвіл викладача. На робочому місці повинні бути тільки необхідні реагенти, прилади, устаткування і лабораторні журнали. Заборонено відволікатися від роботи та відволікати інших. Поспішність і неохайність часто призводять до аварійних ситуацій та нещасних випадків з важкими наслідками.

3. Кожний, хто працює, повинен знати, де в лабораторії знаходяться засоби пожежного захисту (покривало або грубововняна ковдра чи азбестове полотнище, пісок, вогнегасники тощо), аптечка першої допомоги, та уміти ними користуватися.

4. Категорично заборонено в лабораторії пити воду або напої, їсти, палити та жувати гумку.

5. Готуючись до виконання роботи, студент під час самопідготовки повинен попередньо ознайомитися з фізичними та хімічними властивостями речовин, що використовують у синтезі, звернувши особливу увагу на їхню токсичність, леткість, горючість й інші властивості.

6. Заборонено куштувати хімічні речовини на смак, затыгувати ротом в піпетку будь-які рідкі органічні речовини.

Досліджуючи запах рідин, необхідно обережно направляти до себе її пари легким рухом руки.

7. Зі скляними приладами, пробірками й іншим посудом потрібно працювати обережно, уникаючи надмірних зусиль, які можуть викликати їхнє руйнування. Перед використанням скляного та фарфорового посуду необхідно перевірити його цілість і чистоту. Категорично заборонено працювати з хімічним посудом, що має тріщини, глибокі подряпини.

8. Працюючи в лабораторії, потрібно особливо обережати очі. Завжди потрібно одягати захисні окуляри або щитки:

а) визначаючи температуру топлення в приладі Сиволобова із сульфатною кислотою;

б) під час робіт, коли є небезпека розбризкування та розсипання лугів і кислот, кислоти треба розводити доливанням кислоти у воду, а не навпаки;

в) під час роботи з металевим натрієм;

г) виготовляючи скляні капіляри та використовуючи їх;

д) під час проведення вакуумної перегонки або фільтрування з використанням вакууму.

9. Працювати з отруйними речовинами, концентрованими кислотами й лугами, речовинами, що подразнюють органи дихання або мають різкий запах, проводити досліди з використанням металевого натрію та операції,

під час яких відбувається виділення небезпечних газоподібних продуктів, необхідно тільки у витяжній шафі, використовуючи засоби захисту (маски, окуляри, рукавички та інше), а іноді – і в протигазі. Не дозволено брати хімічні речовини незахищеними руками. Сипучі реактиви відбирати тільки чистим сухим шпателем або спеціальною ложкою. Склянки з речовинами або розчинами необхідно брати однією рукою за шийку, а іншою – знизу, підтримуючи за дно.

10. Категорично заборонено щільно закривати скляні прилади для проведення реакцій або перегонки, створюючи у такий спосіб внутрішній тиск, який не обмінюється з атмосферою, оскільки це може призвести до вибуху або поломки приладу під час досліду. Досліди та синтези з використанням автоклавів необхідно проводити в спеціально призначених для цього приміщеннях.

11. Заборонено нагрівати пробірки або колби, якщо їхній отвір спрямований на людину, що перебуває поряд, а також речовини, що мають низькі температури спалахування (петролейний та етиловий ефіри, бензин, метиловий та етиловий спирти, ацетон та інші) на відкритому полум'ї. Для цього потрібно користуватися водяною банею або електричною плиткою із закритим нагрівальним елементом. Під час перегонки таких речовин необхідно обов'язково використовувати холодильники з ефективним водяним охолодженням. При цьому переганяти рідини до сухого залишку категорично заборонено – це може призвести до вибуху, пожежі або руйнування приладу. Необхідно охайно та дбайливо поводитися з лабораторним посудом та обладнанням, слідкувати, щоб вода (особливо холодна) не потрапляла на розігріту зовнішню поверхню скляного посуду, оскільки це може спричинити розтріскування скла.

Щоб уникнути викиду киплячої реакційної суміші або розчинників із приладів, нагрівання в пробірках треба проводити рівномірно, часто перемішуючи, а в колбах – заздалегідь поклавши на дно 1–2 шматочки

пористого неорганічного матеріалу (неглазурованої лицювальної плитки, тарілок або інших кип'ятильних камінців).

12. Категорично заборонено залишати діючий прилад без нагляду.

13. Заборонено нахилитися близько до приладу, у якому нагрівають або перемішують хімічні речовини. За необхідності треба використовувати захисні окуляри або щитки.

14. Заборонено виливати в раковини каналізації залишки кислот і лугів, вогнебезпечних та отруйних речовин, таких, що мають сильний запах і погано змиваються водою. Для таких речовин у витяжній шафі або біля черепашки розташовано спеціальний посуд, який добре закривається та стійкий до агресивних речовин і ударів (наприклад пластмасовий). Зливати концентровані кислоти та луги тільки в спеціальні склянки з написом «Зливи неорганічних кислот» і «Зливи лугів».

Не дозволено викидати в раковини та каналізації папір, вату, скло від розбитого хімічного посуду.

15. Якщо в лабораторії виникла пожежонебезпечна ситуація, потрібно негайно закрити загальні газові крани, вимкнути рубильники електромережі, закрити витяжні шафи, відразу звернутися по допомогу до викладача та вжити заходів з ліквідації вогню.

Якщо виникла пожежонебезпечна ситуація, яку неможливо ліквідувати самостійно, швидко й організовано залишити лабораторію, викликати пожежну охорону, вивести потерпілих і надати їм першу медичну допомогу, а в разі необхідності викликати швидку медичну допомогу; до прибуття пожежної охорони сприяти боротьбі з вогнем наявними засобами пожежогасіння.

16. Після закінчення роботи потрібно ретельно прибрати робоче місце та вимити руки. Залишаючи робоче місце після виконання роботи, необхідно перевірити, чи вимкнений газ, вода й електричний струм (на робочому місці та централізовано), автономні прилади.

1.1 Правила роботи з кислотами та лугами

Мінеральні кислоти (соляна, азотна, сірчана, фтороводнева), а також сильні органічні кислоти (полі- і моногалогенкарбонові) під час потрапляння на шкіру та слизову оболонку викликають хімічні опіки. Потрапляння кислот, лугів і їхніх розчинів в очі може призвести до ураження рогівки, що може спричинити втрату зору.

Під час роботи з кислотами та лугами необхідно пам'ятати такі правила: всі роботи з кислотами і лугами потрібно проводити у захисних окулярах і гумових рукавичках. У процесі переливання кислот і лугів через сифон й воронку з великих посудин до менших необхідно користуватися захисними окулярами, гумовими рукавичками, фартухом. Категорично забороняється кислоти і луги затягувати ротом в піпетки та сифон.

Розводити сірчану кислоту можна лише в жаростійкому посуді, підливаючи кислоту до води, а не навпаки, оскільки відбувається значне виділення теплоти та розбризкування. Під час роботи необхідно одягнути захисні окуляри. Розчиняти гідроксиди натрію і калію варто повільно, додаючи їх до води невеликими порціями. Твердий луг потрібно брати лише щипцями, а не руками.

Не варто застосовувати сірчану кислоту у вакуум-ексикаторах як водоосушувач, оскільки можливий вибух ексикатора та кислота може потрапити на того, хто працює. Експеримент з плавиковою кислотою вимагає особливої обережності: необхідно обов'язково надіти гумові рукавички, захисні окуляри або маску, усі роботи проводити під тягою у спеціальному посуді.

Не можна виливати у черепашки залишки кислот, лугів. Їх зливають у спеціальні склянки.

1.2 Робота з бромом

Зберігати бром можна лише в товстостінних склянках з притертими пробками. Склянки потрібно ставити у витяжну шафу в металеві ящики або фарфорові чашки з піском. Бром діє на слизові оболонки та,

потрапляючи на шкіру, дає опіки, що важко загоюються. Усі роботи з бромом можна проводити лише у витяжній шафі з напівопущеними стулками, обов'язково в гумових рукавичках, захисних окулярах або масці. Переносити склянки з бромом можна лише в банях або чашах з піском.

Перед проведенням роботи з додаванням бром у крапельної воронки необхідно заздалегідь перевірити кран воронки на герметичність, видалити звичайне мастило з крана та змастити його фосфорною кислотою. Потім налити ефір і перевірити його герметичність. На виступаючий кінець крана необхідно надіти гумове кільце або прив'язати кран, щоб перешкоджати випадковому висмикуванню його з корпусу воронки. У крапельну воронку можна наливати відразу не більше 10 мл бром.

1.3 Робота з металічним натрієм

Під час роботи з металевим натрієм і калієм необхідно дотримуватися особливої обережності: не допускати їхнього контакту з водою та галогенвмісними сполуками. Зберігати металевий натрій можна у товстостінній скляній або металевій тарі під шаром зневодненого гасу, висококиплячого інертного вуглеводню або трансформаторного мастила. Банки з натрієм мають бути поміщені у металеву баню або ящик з піском. Зверху банки закривають кришкою і накривають фарфоровою чашкою, опуклою поверхнею догори.

Беруть металевий натрій лише пінцетом, щипцями, скальпелем або ножом і відразу ж переносять у склянку, наповнену гасом або безводним вуглеводнем. Відрізають металевий натрій на сухому білому фільтрувальному папері, притримуючи його пінцетом. Поміщають у склянку, наповнену гасом або толуолом, ксилолом. З поверхні шматочка натрію зрізають оксидну плівку, віджимають у фільтрувальному папері від гасу і негайно вводять до реакції. Обрізки натрію поміщають в окрему банку з гасом і закривають пробкою. Всі роботи з натрієм проводять в захисних окулярах далеко від відкритих водопровідних кранів, водострумних насосів та інших джерел води. Залишки натрію після

закінчення експерименту необхідно ретельно зібрати в банку з гасом. Фільтрувальний папір, на якому різали натрій, посуд, в якому проводилися досліди з натрієм, заливають технічним етиловим або метиловим спиртом.

Абсолютно неприпустимо викидати залишки натрію у черепашки та сміттєві ящики. Не рекомендується працювати з натрієм в приладах із вертикальними водяними холодильниками. Зворотні холодильники за допомогою форштосса треба ставити похило, щоб у разі недостатньої герметичності пробки в колбу не потрапляла вода, що конденсується на зовнішній поверхні холодильника.

Не можна нагрівати реакційні колби з натрієм на водяних банях. Для нагрівання користуються повітряними та пісочними банями або плитками із закритою спіраллю. Не можна використовувати натрій для осушування моно- та полігалогеналканів, карбонільних сполук, кислот, спиртів, нітросполук.

Не можна залишати шматочки натрію в порожніх колбах і склянках. Натрій, покритий білим нальотом гідроксиду та карбонату натрію, можна легко сплутати з хлоридом кальцію. При додаванні води в склянку може статися вибух.

1.4 Робота з токсичними речовинами

Особливої обережності треба дотримуватися під час роботи, наприклад, з диметилсульфатом, хлорангідрідами нижчих карбонових кислот. Працювати з цими сполуками можна лише в рукавичках і у витяжній шафі. Перед роботою необхідно проконсультуватися з керівником.

Робота з цианідами натрію і калію потребує спеціального інструктажу у керівника, й експеримент необхідно проводити лише у витяжній шафі у присутності викладача.

При роботі з фенолами, галоген-, нітросполуками, карбонільними сполуками, неорганічними кислотами, аліфатичними галогенкарбоновими кислотами треба дотримуватися усіх правил безпеки, оскільки більшість з цих речовин викликає подразнення шкіри та слизових оболонок. Роботу необхідно проводити у витяжній шафі.

1.5 Правила роботи з вогне- та вибухонебезпечними речовинами

Велика кількість реактивів, що використовують в лабораторії, проміжні продукти реакцій часто є горючими та легкозаймистими речовинами. Деякі речовини, що є вибухонебезпечними або в суміші з повітрям утворюють вибухонебезпечні суміші, здатні за певних умов спалахувати та вибухати.

Працювати з легкозаймистими речовинами, наприклад, з ефіром, петролейним ефіром, ацетоном, сірковуглецем, бензолом тощо не можна поблизу вогню та увімкнених електроплиток. Не можна нагрівати легкозаймісті речовини на відкритому вогні, електроплитках. Необхідно це робити в колбах, забезпечених зворотними холодильниками, на заздалегідь нагрітих водяних банях.

Легкозаймісті речовини відганяють в приладі з холодильником на водяній бані, нагрітій далеко від місця перегонки. Можна також відгін розчинника проводити в роторних випарниках. Не можна упарювати легкозаймісті та горючі рідини у відкритих посудинах на пальниках і плитах. Перед розбиранням приладів, в яких містяться легкозаймісті речовини, потрібно загасити пальники, що знаходяться поблизу.

Неприпустимо викидати легкозаймісті речовини в черепашки, відра та ящики для сміття, щоб уникнути пожежі від випадково кинутого сірника. Не можна проводити перегонку насухо, оскільки багато речовин (діетиловий ефір, діоксан) утворюють вибухонебезпечні пероксиди.

Переганяючи ефір й інші легкозаймісті речовини над металевим натрієм, можна нагрівати перегінну колбу лише на піщаній бані, яка нагріта до необхідної температури. Органічні розчинники (діоксан, ефір, тетрагідрофуран та ін.) перед використанням в роботі необхідно перевірити на вміст у них пероксидів.

Під час роботи з воднем необхідно пам'ятати, що водень у суміші з киснем повітря утворює вибухову суміш, тому: а) необхідно перевіряти на герметичність прилади, де йде робота з воднем; б) після витіснення повітря з приладу струмом водню необхідно перевірити чистоту водню. Водень, зібраний у пробірку, повинен при підпалі згоряти без вибуху.

1.6 Правила роботи під зменшеним тиском

Під час роботи з будь-якими скляними приладами, що знаходяться під вакуумом, обов'язково надягти захисні окуляри або маску. Це стосується перегонки у вакуумі, відкачування повітря з вакуум-ексикаторів, фільтрування з відсмоктуванням. У процесі відкачування повітря з вакуум-ексикатора, а також під час відсмоктування осадів із застосуванням водострумного насоса колбу Бунзена необхідно поставити в спеціальний ящик або загорнути у рушник. Після перегонки у вакуумі не можна знімати окуляри до моменту, поки прилад не охолоне і не буде розібраний. Лише через 3–5 хв після вирівнювання тиску можна знімати окуляри.

1.7 Перша медична допомога у разі нещасних випадків

Кожен, хто працює в лабораторії, повинен уміти надавати першу медичну допомогу потерпілому від нещасного випадку.

1.7.1 У разі хімічних опіків кислотами необхідно швидко видалити з ураженого місця кислоту, промити великою кількістю проточної води, а потім – слабким розчином нейтралізуючої речовини (наприклад, 2–5 % розчином соди).

1.7.2 У разі потрапляння кислот в очі – негайно промити проточною водою, а потім – 1–3 % розчином гідрокарбонату натрію.

1.7.3 У разі хімічних опіків лугами – швидко промити місце опіку великою кількістю води, а потім – слабким нейтралізуючим розчином (наприклад, 1–2 % розчином оцтової або 2 % розчином борної кислоти).

1.7.4 У разі потрапляння лугів в очі – негайно промити їх проточною водою, а потім – нейтралізуючим розчином (наприклад 1–2 % розчином борної кислоти).

1.7.5 У разі теплових опіків шкіри – очистити місце опіку від обгорілого одягу, обробити обпечене місце спиртом або 5 % розчином таніну в 40 % спирті, змастити засобами від опіків або відповідним аерозолем, за їхньої відсутності – змочити опік розведеним розчином KMnO_4 та накласти стерильний тампон.

1.7.6 У разі потрапляння бромної води на тіло потерпілого потрібно з метою нейтралізації використовувати 5 % розчин тіосульфату натрію.

1.7.7 У разі опіків фенолом – уражену ділянку шкіри протерти гліцерином до відновлення її природного кольору, нейтралізувати залишки слабким розчином соди та промити водою, накласти тампон, змочений гліцерином.

1.7.8 У разі отруєння газоподібними речовинами – забезпечити потерпілому свіже повітря і діяти відповідно до правил детоксикації цих речовин.

1.7.9 У разі враження електричним струмом – вимкнути силову електромережу або за необхідності звільнити потерпілого від дотикання до електропроводки чи електричних приладів, забезпечити потерпілому цілковитий спокій та доступ свіжого повітря, а у важких випадках (припинення дихання або серцевої діяльності) – застосувати штучне дихання або непрямий масаж серця.

1.7.10 У разі порізів склом – видалити пінцетом відламки скла, промити рану 3 % розчином перексиду водню, змазати навколо порізу 5 % розчином йоду, накласти стерильну пов'язку. Якщо сильна кровотеча, необхідно накласти джгут, прикріпивши записку із зазначенням часу його накладання.

1.8 Гасіння місцевої пожежі і одягу, що горить

При виникненні пожежі негайно відключити газ та електроприлади по всій лабораторії. Швидко прибрати усі горючі речовини далі від зони вогню, погасити полум'я за допомогою вуглекислотного вогнегасника, піску або протипожежної ковдри. Не варто заливати водою, бо у багатьох випадках це призводить до розтікання полум'я та розширення зони пожежі.

У разі загоряння одягу на потерпілому потрібно швидко накрити його повстяною ковдрою. У жодному разі не можна потерпілому бігти, оскільки це лише посилить процес горіння. Можна загасити одяг на собі обливанням водою або швидким перекичуванням по підлозі.

2. ОСНОВНІ МЕТОДИ РОБОТИ, ВИДІЛЕННЯ ТА ОЧИСТКИ РЕЧОВИН

2.1 Лабораторне обладнання

У лабораторних умовах зазвичай використовують скляний посуд. Конструкція приладу визначається умовами здійснення процесу. Для робіт, пов'язаних з нагріванням, і робіт під вакуумом застосовують круглодонні колби. Частини приладу щільно сполучають за допомогою пробок або скляних стандартних шліфів, оскільки під час реакції не має бути витoku компонентів.

У багатьох випадках необхідне поступове прикапування одного з компонентів реакційної суміші. Речовину часто необхідно відразу ж рівномірно розподілити за всім обсягом реакційної маси, що досягається перемішуванням. Прикапування проводять за допомогою крапельних воронок, вставлених на пробках або шліфах в колбу. Перемішування здійснюють механічними скляними мішалками або мішалками з насадкою з тефлону. Якщо перемішування проводять у відкритій посудині, то мішалку пропускають через пробку з отвором, яку закріплюють в лапці штатива. Якщо перемішування здійснюється в закритій посудині, то мішалку пропускають через спеціальні затвори, які служать замикаючим пристроєм. Найчастіше використовують рідинні затвори, нижня частина яких складається з чашки для рідини з припаяною трубкою для мішалки, що проходить через неї, а верхня – зі скляного ковпака, сполученого пробкою з мішалкою і вставленого у нижню чашку. Як ізолюючу рідину використовують гліцерин, силіконову олію або ртуть. Мішалку сполучають за допомогою гумової трубки з валом або шківом мотора. Нагрівання реакційної суміші, переважно, проводять на банях, на електроплитах або газових горілках. Для отримання температури не вище 100 °С застосовують водяні бані. Відгін і нагрівання легкогорючих рідин, що киплять до 100 °С, також проводять на водяних банях. Для досягнення температури вище 100 °С використовують масляні бані; до вищих температур нагрівають на

піщаних банях. Нагрівання і кип'ятіння розчинів проводять в круглдонних колбах, забезпечених зворотними холодильниками різних конструкцій, які служать для конденсації рідин, що випаровуються. Найбільш ефективними для таких цілей є кульковий холодильник і холодильник Діброта. Також можна користуватися холодильником Лібіха, але ефективність його у багатьох випадках недостатня. Під час перегонки рідин використовують прилади з низхідним холодильником, в якому відбувається конденсація пари, що відходить. Найчастіше для цих цілей використовується холодильник Лібіха. При перегонці речовин, що киплять за температури вище 150 °С, використовують повітряний холодильник, що складається з внутрішньої трубки. Щоб запобігти перегріванню рідини, в неї поміщають «кипілки». З цією метою використовують шматочки битої цеглини, пористої глини, пемзи або довгі скляні капіляри, запаяні з одного кінця. Капіляр має бути занурений у рідину відкритим кінцем, а закритий має виступати над рідиною. Для кращого розділення речовин під час проведення перегонки використовують дефлегматори, що мають велику площу зіткнення з парами, які відходять. У дефлегматорах відбувається збагачення пари більш летким компонентом. Застосовують ялинкові дефлегматори, але значно ефективнішими є дефлегматори з насадкою з кілець Рашига, скляних намист.

2.2 Кристалізація

Кристалізацію використовують для розділення суміші твердих речовин, а також очищення їх від домішок. Для успішного очищення речовини кристалізацією потрібно, щоб розчинність речовини різко залежала від температури; розчинність речовини, що очищується у даному розчиннику, значно відрізнялася від розчинності домішок; розчинник був індиферентний щодо речовини, що очищується.

Перед кристалізацією речовини потрібно дослідним шляхом добрати відповідний розчинник (або їхню суміш) у пробірках з малою кількістю проби.

Температура кипіння розчинника повинна бути нижчою за температуру плавлення очищеної речовини щонайменше на 10–15 °С, інакше речовина під час охолодження може виділитися у вигляді олії.

Якщо очищувана речовина під час нагрівання добре розчиняється в одному розчиннику та не кристалізується або погано кристалізується з нього під час охолодження, а у другому не розчиняється, а самі розчинники добре (найкраще безмежно) змішуються, то кристалізують її із суміші цих розчинників. Бажано використовувати такі суміші: етилового спирту та води, етилового спирту й бензолу, бензолу та петролейного ефіру, крижаної оцтової кислоти й води, етилового спирту та діетилового ефіру, ацетону й води тощо. У цьому разі можна використовувати завчасно підготовлену суміш розчинників, але на практиці роблять інакше: речовину розчиняють у невеликій кількості першого розчинника під час нагрівання, а потім до гарячого розчину додають інший розчинник доти, доки не з'явиться слабе помутніння. Потім суміш нагрівають до зникнення помутніння та охолоджують. Кристали чистої речовини, що випали внаслідок повільної кристалізації, фільтрують та сушать до повного випарування розчинника.

Часто через адсорбцію забарвлених або смолоподібних домішок під час кристалізації утворюються забарвлені речовини. Ці домішки можна видалити з розчину до кристалізації за допомогою різних адсорбентів. Зокрема, деякі з них можна видалити з полярних розчинів активованим вугіллям, яке додають до розчину в подрібненому вигляді у кількості 3–5 % від маси речовини. Суміш з адсорбентом кип'ятять 5–10 хвилин до знебарвлення і відразу ж фільтрують. Якщо розчин повністю не знебарвився, то оброблення повторюють ще раз або збільшують час кип'ятіння до 30–60 хвилин. Не можна додавати порошок активованого вугілля до нагрітого розчину, оскільки це зумовить бурхливе закипання рідини, що може спричинити її викид.

Розчини речовин в неполярних розчинниках (бензол, гексан, чотирихлористий вуглець, хлороформ) очищують від забарвлених домішок фільтруванням через шар безводного оксиду алюмінію, який поміщають у воронку Бюхнера або скляний фільтр. Для зменшення втрат речовини адсорбент безпосередньо перед фільтруванням треба промити невеликою кількістю нагрітого чистого розчинника.

2.2.1 Перекристалізація речовин з органічного розчинника

У колбу, обладнану зворотнім холодильником та крапельною воронкою, поміщають речовину, що очищується, кипілки і розчинник в такій кількості, щоб він лише покривав речовину. Суміш нагрівають до кипіння на електроплитах із закритою спіраллю або на водяній бані.

Під час роботи з висококиплячими розчинниками колбу можна нагрівати на плиті з азбестовою сіткою. Якщо під час кип'ятіння розчину речовина повністю не розчиняється, то через крапельну воронку доливають розчинник. Якщо все-таки залишається нерозчинений осад або суспензія, що не зменшується, то отриманий киплячий розчин потрібно швидко профільтрувати через складчастий фільтр, поміщений у воронку для гарячого фільтрування. Кристали, що виділяються, знов переносять разом з фільтром у колбу, розчиняють у мінімальній кількості киплячого чистого розчинника та фільтрують, як зазначено вище. Фільтрат охолоджують холодною водою або льодом. Осад, що випав, відсмоктують за допомогою водострумного насоса на воронці Бюхнера, яку вставляють на гумовій пробці або шліфі у склянку Бунзена або колбу Вюрца. На дно воронки Бюхнера кладуть паперовий фільтр діаметром трохи меншим, ніж її, та змочують розчинником. Потім підключають водострумний насос і присмоктують фільтр до дна воронки. Далі поступово виливають суміш у воронку, відсмоктують осад від маточного розчину.

Відключивши насос (зняттям шланга з відведення колби Бунзена або поворотом крана на запобіжній склянці), осад змочують мінімальною

кількістю холодного розчинника. Обережно перемішують скляною паличкою і, підключивши насос, повторно відсмоктують розчинник.

У тих випадках, коли паперовий фільтр розчиняється у суміші, що фільтрується, замість воронки Бюхнера застосовують воронки з впаяною пористою пластинкою з грубозернистого скла (фільтр Шотта). Впаяна пластинка у воронці розрізняється за номерами залежно від міри пористості (№ 1 – великопориста; № 2 – середньопориста; № 3 – дрібнопориста). Під час фільтрування колбу для фільтрування (склянку Бунзена або колбу Вюрца) необхідно помістити до спеціального захисного ящика або обмотати рушником. Усі горілки, що знаходяться поблизу, треба загасити, плитки з відкритим підігріванням вимкнути. Про чистоту перекристалізованої речовини роблять висновки за її температурою плавлення. У разі заниженої температури плавлення кристалізацію повторюють ще раз з того ж розчинника або добравши інший.

2.2.2 Перекристалізація напівмікроекількості речовини

У плоскодонну конічну колбу на 50–100 мл вставляють без пробки невелику конічну воронку у такий спосіб, щоб її краї виступали над горлом колби, і наливають 3–5 мл вибраного для кристалізації розчинника. У воронку кладуть складчастий фільтр. Колбу закріплюють у лапці штатива, нагрівають над гарячою водяною або піщаною банею, при цьому воронка знизу обігривається парами киплячого розчинника. В іншій колбі, оснащій зворотним холодильником, при кипінні розчиняють речовину у вибраному розчиннику. Гарячий розчин речовини, що очищують, виливають по паличці на фільтр. Воронка омивається парами киплячого розчинника, що знаходиться в ній. Здебільшого, за такого способу фільтрування не відбувається осадження речовини, що кристалізується, на фільтрі. Якщо на фільтрі випадає осад речовини, то його змивають невеликою кількістю киплячого розчинника. Колбу охолоджують, а осад, що випав, фільтрують з відсмоктуванням.

2.3 Возгонка (сублімація)

Деякі тверді органічні речовини під час нагрівання, минаючи рідкий стан, переходять у пароподібний, а під час охолодження пари утворюють тверду речовину. Сублімації піддаються лише ті речовини, у яких пружність парів у твердому стані достатньо висока за температури, що нижча за їхню температуру плавлення. Речовини малолеткі (що не сублімуються за атмосферного тиску або сублімуються дуже повільно) часто сублімуються під зменшеним тиском. Речовини під час сублімації треба нагрівати дуже обережно, оскільки навіть невеликий перегрів може зумовити швидке обвуглювання речовини. Сублімація не є універсальним методом очищення для всіх речовин, але для очищення хінонів, багатоядерних вуглеводнів, органічних кислот і деяких інших сполук цей метод дає чудові результати.

2.4 Перегонка

Перегонка широко застосовується для очищення та виділення органічних сполук. Перегонці піддаються не лише рідкі, але і тверді речовини (термічно стійкі). Під час розгону суміші рідин, що відрізняються температурою кипіння, парова фаза, що утворюється, містить більшу кількість низькокиплячого компонента, ніж рідка фаза. У процесі конденсації цієї пари у приймачі збирається рідина, збагачена низькокиплячою фракцією. Деякі сполуки в певних співвідношеннях утворюють азеотропні суміші, за перегонки яких склад пари не відрізняється від складу рідини. Такі суміші переганяються за однакової температури як індивідуальна речовина. Можна проводити просту та фракційну перегонку. За простої перегонки дистилят розділяють на фракції, що відрізняються за температурами кипіння.

Виділяють три основні види перегонки: а) за атмосферного тиску; б) за зменшеного тиску, тобто у вакуумі; в) з водяною парою.

2.4.1 Перегонка за атмосферного тиску. Проста перегонка

Просту перегонку застосовують для перегонки індивідуальної рідини, для відгонки речовини від нелетких компонентів, під час розгону тих рідин, що значно відрізняються одна від одної за температурами кипіння. Температура кипіння речовини залежить від атмосферного тиску. Зниження тиску на 10 мм рт. ст. зумовлює зменшення температури кипіння приблизно на 0,5 °С, порівняно з температурою кипіння за 760 мм рт. ст.).

Простий прилад для перегонки складається з круглодонної колби, холодильника, алонж, приймача, переходу Вюрца та термометра (рис. 1).

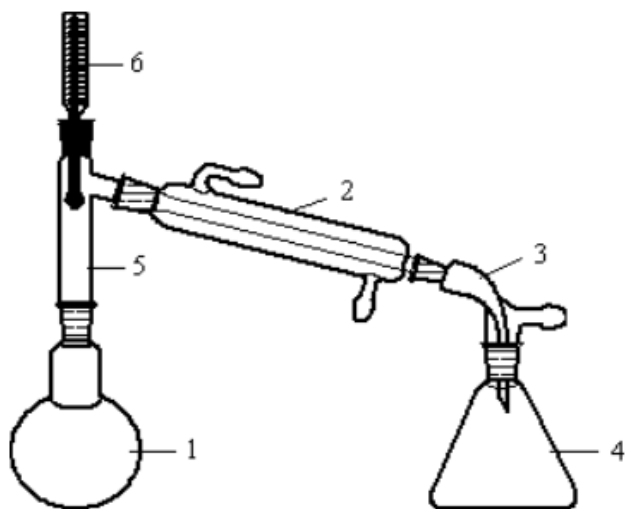


Рис. 1 – Прилад для простої перегонки рідких речовин: 1 – перегінна колба, 2 – холодильник, 3 – алонж, 4 – приймач, 5 – перехід Вюрца, 6 – термометр

Термометр, який показує температуру пари рідини, вставляють у перехід у такий спосіб, щоб кулька з ртуттю була на 0,5 см нижче отвору відповідної трубки та щоб її повністю омивали відхідні пари.

До переходу Вюрца приєднують холодильник, який потрібен для конденсації пари рідини та відведення її в приймач. Такий холодильник називається низхідним. Найчастіше застосовують холодильник Лібіха. Водяне охолодження в ньому застосовують під час перегонки рідин, що киплять до температури 120–130 °С, а під час перегонки речовин з температурою кипіння 120–160 °С охолодження проводять непроточною

водою або холодильником без води. Для перегонки речовин з температурою кипіння 160 °С і вище використовують повітряний холодильник.

Як приймач може бути використана будь-яка плоскодонна колба.

Колбу заповнюють перегінною рідиною не більше ніж на 3/5 її об'єму. Розганяючи розчин, що містить великий об'єм розчинника, у колбу вставляють крапельну лійку, через яку доливають розчин.

Перед початком перегонки в колбі розміщують декілька «кипілок» (шматки битої цегли, пемзи, відходи від виробництва фаянсу – неглазуровані обпалені тарілки та ін.). Під час нагрівання рідини з «кипілками» рівномірно виділяється повітря дрібними бульбашками, і це забезпечує рівномірне кипіння. Використовувати «кипілки» можна тільки один раз, оскільки під час охолодження вони заповнюються рідиною.

Перш ніж розпочати перегонку, треба перевірити, чи сполучається внутрішній об'єм приладу з атмосферою, інакше відбудеться вибух.

Речовину не можна відганяти насухо. Перегонку припиняють, коли в перегонній колбі залишиться близько 3–4 мл рідини.

Чиста речовина звичайно переганяється у вузькому температурному інтервалі 1–2 °С, тоді як забруднена летючими домішками переганяється у широкому, нечітко вираженому інтервалі.

Потрібно мати на увазі, що майже усі органічні речовини горючі. Особливої уваги та обережності вимагає робота з легкоспалахуючими рідинами (ЛСР). Відповідно до міжнародних рекомендацій до них належать горючі рідини з температурою займання, що не перевищує 61 °С у закритому тиглі або 66 °С у відкритому. Температурою займання називають мінімальну температуру, за якої в умовах визначення в спеціальному приладі над поверхнею горючої рідини утворюються пари, які можуть зайнятися в повітрі від стороннього джерела запалювання (іскра, відкрите полум'я, нагрітий предмет тощо). Знання цього параметра дає змогу орієнтуватися, за яких температурних умов горюча рідина у відкритому посуді стає вогненебезпечною.

Легкозаймисті рідини поділяють на три групи:

- перша група – особливо небезпечні ЛСР з температурою займання від $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче у закритому тиглі або від $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче у відкритому тиглі. Серед таких речовин – діетиловий ефір, тетрагідрофуран, ацетон та інші;
- друга група – стало небезпечні ЛСР з температурою займання в інтервалі $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \div 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ у закритому тиглі або в інтервалі $-13\text{ }^{\circ}\text{C} \div 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ у відкритому. До цієї групи належить більшість органічних розчинників (бензол, етилацетат, спирт тощо), що широко використовуються;
- третя група – небезпечні за підвищеної температури повітря ЛСР з температурою займання від $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ у закритому тиглі або в інтервалі $27\text{ }^{\circ}\text{C} \div 66\text{ }^{\circ}\text{C}$ у відкритому.

Окрім температури займання, для характеристики пожежонебезпечності органічної речовини використовують також значення температури самозаймання – мінімальної температури, за якої виникає горіння речовини без участі стороннього джерела займання.

2.4.2 Дробна (фракційна) перегонка

Дробну (або фракційну) перегонку застосовують для виділення в чистому вигляді компонентів суміші рідин, що відрізняються за температурами кипіння і не створюють один з одним азеотропних сумішей.

Під час дистиляції суміші двох речовин для одержання більш-менш чистої речовини необхідно дистилят, який відганяють, розділити за температурами кипіння на декілька фракцій, а одержані фракції піддати дробній перегонці. Зазвичай збирають три фракції. Залежно від природи компонентів та їхніх властивостей прилад нагрівають на водяній бані, електроплитці або газовою горілкою на азбестовій сітці.

2.4.3 Перегонка з водяною парою

Якщо висококипляча речовина розкладається за температури кипіння або якщо вона забруднена смолянистими домішками, то гарні результати дає очищення органічної речовини перегонкою її з водяною парою.

Перегонку з водяною парою застосовують для речовин як рідких, так і твердих, малорозчинних у воді й таких, що мають значну пружність пари за температури кипіння води. При цьому в умовах атмосферного тиску та температури близько 100 °С переганяється разом з водою висококиплячий компонент, оскільки суміш води й речовини, що не змішується з нею, закипає, коли сума величин парціального тиску пари води та речовини дорівнюватиме атмосферному тиску. Перегонку з водяною парою можна проводити тільки для розділення сумішей речовин, з яких тільки одна – летюча з парою.

Звичайно пароутворювачі виготовляють із металу («паровики»), вони мають водомірне скло, запобіжну трубку. Але як пароутворювач можна використати колбу Вюрца або круглодонну чи плоскодонну колбу великої місткості, забезпечену запобіжною трубкою, що доходить майже до дна, та трубкою для відводу пари, які проходять через гумову пробку. Через запобіжну трубку (заввишки близько 0,7 м) під час охолодження може поступати повітря, а також може відходити вода, якщо у системі збільшився тиск (закупорка системи та ін.). Перегонну колбу потрібно закріплювати похило (рис. 2), щоб бризки рідини не потрапляли через паровідвідну трубку в холодильник. Речовину, що очищують, поміщають з невеликою кількістю води у перегонну колбу, яку щільно закривають гумовою пробкою з двома сполученими трубками: одна через трійник з пароутворювачем, а друга, та що доходить майже до дна колби, з холодильником. Коли вода у пароутворювачі закипить, трійник закривають за допомогою гвинтового затискача, і пара надходить через паропідвідну трубку до перегонної колби, що містить перегонну речовину.

Щоб пари води не конденсувалися у колбі, її слід злегка нагрівати (на водяній бані, на електроплитці із закритою спіраллю або газовим пальником на азбестовій сітці – залежно від властивостей суміші, що перебуває у перегонній колбі). Під час перегонки твердих речовин часто спостерігають твердіння конденсату в холодильнику, при цьому виникає загроза закупорки системи й аварійної ситуації.

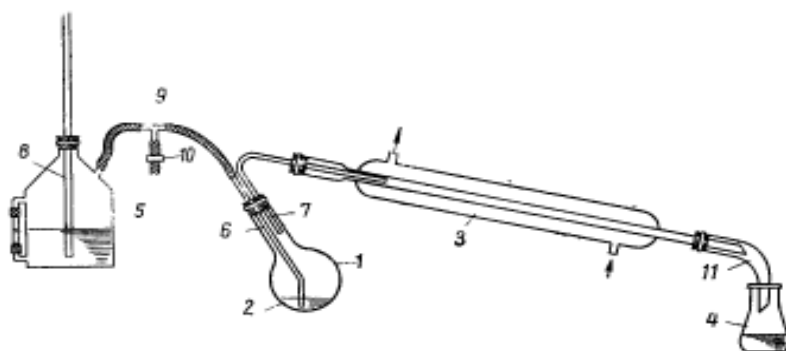


Рис. 2 – Прилад для перегонки з водяною парою: 1 – круглодонна колба з витягнутим горлом; 2 – речовина та вода; 3 – холодильник; 4 – приймач; 5 – парогенератор; 6 – трубка, по якій йде пара; 7 – паровідводна трубка; 8 – запобіжна трубка; 9 – трійник; 10 – зажим; 11 – алонж

У такому разі припиняють подавати воду в холодильник. Пара, що надходить через холодильник, нагріває його, при цьому розплавляється затверділа речовина. Після цього подачу води до холодильника відновлюють, але цю операцію необхідно проводити дуже обережно, оскільки від різкого перепаду температур холодильник може тріснути.

Перегонку проводять доти, доки проба дистилята під час охолодження розподілятиметься на дві фази. Щойно почне переганятися чиста вода, відкривають затиск на трійнику та припиняють нагрівання парогенератора.

2.5 Хроматографія

Хроматографія – один із методів розділення, аналізу та фізико-хімічного дослідження речовин, зокрема органічних речовин. Метод широко використовують, тому що він дає змогу досить легко й економно

ідентифікувати органічні речовини і перевірити їх на чистоту. Хроматографія як метод ґрунтується на відмінності швидкостей та характеру руху концентраційних зон різних органічних речовин, що перебувають у рухомій фазі (елюенті) по шару нерухомої фази, яка виявляє щодо елюенту й органічних речовин сорбційні властивості (сорбент).

Рухома фаза залежно від агрегатного стану може бути газова (використовують інертні гази) або рідинна (використовують майже усі органічні розчинники, що хімічно не взаємодіють з поверхнею сорбенту), а тому розрізняють газову та рідинну хроматографію. Нерухома фаза може бути в тонкому плоскому шарі (хроматографія на папері; тонкошарова хроматографія – в незакріпленому шарі сорбенту, в закріпленому шарі сорбенту або за типом підкладки – на склі, на алюмінієвій фользі та ін.), а також у колонці (скляній або з іншого матеріалу).

Для органічної речовини або групи досліджуваних компонентів суміші (в разі розділення) ліпше підходить своя комбінація рухомої та нерухомої фази. Як сорбент використовують неорганічні матеріали (силікагель, оксид алюмінію, активоване вугілля та ін.), органічні полімерні матеріали природного (целюлоза та її модифікати) або синтетичного (поліаміди, лавсан та інші полімерні смоли) походження. Сорбент повинен мати на своїй поверхні рівномірний та однорідний розподіл активних центрів, за рахунок яких і відбувається сорбція. Поверхня сорбенту може бути модифікованою шляхом нанесення добре сорбованої речовини або шляхом хімічної взаємодії різних реагентів з його поверхнею, що дає змогу значно розширити діапазон можливостей хроматографії.

У лабораторіях органічного синтезу найчастіше використовують рідинну хроматографію (на папері, у закріпленому або незакріпленому тонкому шарі або колонкову). Хроматографія на папері належить до мікрометодів, її здебільшого використовують для аналітичних цілей. Як нерухому фазу використовують спеціальний фільтрувальний папір, що має рівномірну структуру та високу чистоту – чисту целюлозу. Хроматографію

на папері здійснюють у закритому посуді (ексикаторі, кристалізаторі, в закритих склянках із зашліфованими вінцями тощо). Хроматографію в тонкому шарі використовують для аналізу та ідентифікації, іноді й для напівмікрокількісного виділення. Її виконують на спеціальних пластинках (скляних, алюмінієвих та ін.) з незакріпленим шаром сорбенту (найчастіше використовують для виділення невеликих кількостей органічної речовини, при цьому нерухомою фазою є оксид алюмінію або силікагель) чи із закріпленим шаром сорбенту на алюмінієвій підкладці (наприклад, «Silufol» – силікагель, закріплений крохмалем на алюмінієвій підкладці).

2.5.1 Адсорбційна хроматографія

За адсорбційної хроматографії застосовують як полярні, так і неполярні тверді адсорбенти. Неполярними адсорбентами є активоване вугілля, деякі смоли, а полярними – оксид заліза (III) Fe_2O_3 , оксид магнію, сульфат магнію, карбонат магнію, гідроксид і оксид кальцію. Найчастіше використовуються активований оксид алюмінію, який використовується для розділення нейтральних й основних розчинів, і силікагель під час хроматографії кислих розчинів.

Оксид алюмінію залежно від кількості адсорбованої води має різну адсорбційну здатність: чим більше води міститься в оксиді алюмінію, тим менше його активність, що визначається за шкалою Брокмана. Збільшення полярності органічної сполуки сприяє адсорбуванню її на полярному сорбенті: галогенпохідне вуглеводів < прості ефіри < третинні аміни, нітросполуки, складні ефіри < кетони, альдегіди < первинні аміни < амідні кислот < спирти < карбонові кислоти. Чим більш полярною є адсорбована речовина (порівняно з речовиною, що використовується), тим міцніше вона пов'язана з адсорбентом. Органічні сполуки, адсорбовані на сорбенті, витісняються лише таким розчинником, в якого спорідненість до сорбенту більша, ніж в адсорбованої речовини. Розчинники можна розмістити в ряд з урахуванням здатності витіснити речовину з адсорбенту: петролейний

ефір < циклогексан < чотирихлористий вуглець < бензол < хлороформ < діетиловий ефір, ацетат < ацетон < етанол < вода < оцтова кислота < піридин. Найчастіше застосовують методи колоночної адсорбційно-елюційної хроматографії і хроматографії у тонкому шарі.

2.5.2 Розподільна хроматографія

Розділення компонентів суміші при розподільній хроматографії проводиться з використанням двох рідин, що не змішуються, в яких компонент суміші розчиняється і розподіляється між ними відповідно до коефіцієнтів розподілу. Одна з фаз є нерухомою і знаходиться в порах твердого носія. Рухлива фаза просуває компоненти суміші по твердій фазі. Нерухомою фазою має бути речовина більш полярна, ніж розчинник, що є рухливою фазою. Інакше під час хроматографування станеться витіснення ним нерухомої фази з пор носія. Твердим носієм є папір і силікагель, а полярною нерухомою фазою є вода, сорбована на папері або додана до силікагелю. Найчастіше використовують розподільну колоночну хроматографію, хроматографію на папері та тонкошарову хроматографію.

2.5.3 Паперова радикальна хроматографія

Хроматографію на папері проводять на спеціальному фільтрувальному папері високої чистоти та дуже рівномірної щільності. У деяких випадках папір заздалегідь обробляють оцтовим ангідридом. Тоді відбувається ацилювання глюкози та утворюються складноефірні групи, що веде до зміни адсорбційних властивостей паперу і поліпшення хроматографічного розділення для деяких класів сполук. Вода, що постійно присутня у папері, є нерухомою фазою, а рухомою фазою частіше виступають різні розчинники або їхні суміші, іноді насичені парами води.

Простий прилад для отримання радикальних хроматограм складається з двох складених разом чашок Петрі однакового діаметра. В одну з них наливають розчинник, на чашку кладуть хроматограму та

зверху накривають другою чашкою. Хроматографія здійснюється на круглому хроматографічному папері діаметром 8–15 см. З центра круга проводять коло радіусом 1,5–2 см, на яке наносять окремими капілярами краплі розчинів «свідків» і краплю досліджуваної рідини. Краплі наносять на відстані 1–1,5 см одна від одної. У центрі круга роблять невеликий отвір, куди вставляють фільтр з фільтрувального паперу завдовжки дещо менший, ніж висота чашки. Діаметр хроматограм має бути на 0,5–1 см більше діаметра чашок. У чашку наливають розчинник (елюент) на 1/5 її висоти. Потім на цю чашку кладуть хроматограму, стежачи за тим, щоб вона була в розчиннику, і зверху накривають іншою чашкою. Розчинник радіально просувається по хроматограмі. Коли розчинник дійде майже до кінця диска, її виймають. Якщо речовини забарвлені, то зони окремих компонентів спостерігаються у вигляді плям. Якщо речовини безбарвні, то хроматограму висушують, обробляють розчином, що дає кольорову реакцію з досліджуваною речовиною. Після висушування визначають функцію R_f (чинник уповільнення) компонентів суміші та «свідків».

2.5.4 Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія є ефективним методом для розділення малих кількостей речовин на невеликому шарі адсорбенту та за короткий час. Хроматографію можна проводити у закріпленому та незакріпленому шарі адсорбенту. Як адсорбент для приготування закріплених шарів застосовують оксиди магнію, алюмінію, кальцію, карбонат магнію, силікагель у суміші зі зв'язуючими компонентами, такими як сульфат кальцію, рисовий крохмаль і вода. Для приготування хроматографічної пластинки із закріпленим шаром адсорбенту на скляну пластинку (9×12 см, 13×7 см) наносять суміш адсорбенту із



*Тонкошарова хроматографія
чорних чорнил*

зв'язуючою речовиною (5 % від маси адсорбенту) і водою у вигляді кашки. Спеціальним валиком суміш рівномірно розкочують шаром завтовшки 2 мм. Потім пластинку висушують за 110–120 °С. Після висушування на пластинці не повинно бути тріщин. Під час роботи у тонкому незакріпленому шарі як адсорбенти використовують переважно оксид алюмінію і силікагель. Для приготування тонкого, незакріпленого шару застосовують такі ж скляні пластинки. На пластинку насипають шар адсорбенту та рівномірно розрівнюють його валиком, злегка притискуючи до скла і знімаючи при цьому надлишок адсорбенту. Валик можна зробити зі скляної палички діаметром 8–10 мм і завдовжки дещо більшою за ширину пластинки. На кінці палички надівають кухлі (завдовжки до 1 см) з каучукової трубки або полівінілхлориду такої товщини, щоб під час накопчення адсорбенту утворився шар до 1 мм. Кухлі повинні знаходитися на такій відстані від кінця трубки, щоб після проведення валиком по пластинці з обох її сторін залишалися вільні від адсорбенту смуги. Можна зробити валик металевий з потовщеними кінцями, причому він повинен накладатися на пластинку. Для закріплення пластинки під час нанесення адсорбенту зручно мати спеціальний станок.

На пластинці з адсорбентом на відстані 1,5–2 см від її краю натягнутою ниткою або дротом проводять поперечну лінію (лінія старту) паралельно нижньому краю пластинки. На неї капіляром наносять краплі розчинів досліджуваних речовин на відстані 1,5–2 см один від одного. На одну краплю можна наносити до 50 мкг речовини. Після нанесення зразка на сорбент розчинник дають випаруватися і пластинку встановлюють у похилому положенні в кюветі, на дно якої налитий елюент шаром 1–1,5 см. Кут нахилу може бути не більше 20–30 °, інакше сорбент обсипається з пластинки. Рівень елюенту в кюветі повинен бути нижчим за стартову лінію. Потім кювету щільно закривають кришкою, щоб не порушилося співвідношення розчинників (під час використання суміші) за рахунок випару. Коли розчинник піднімається майже до верху пластинки, її

виймають і відзначають положення фронту розчинника. При хроматографуванні безбарвних речовин, після закінчення процесу, пластинку висушують в атмосфері речовини, що легко адсорбується. При цьому чистий сорбент на пластинці забарвлюється, а плями речовини залишаються безбарвними. Інколи при такому прояві хроматограми забарвлюються як сорбент, так і речовини, але інтенсивність забарвлення різна. Проявником можуть служити пари йоду. Перш ніж поміщати пластинку в посуд з проявником, необхідно, щоб розчинник на пластинці випарувався. Інакше йод розчинюється на пластинці і порушується відмінність в адсорбції. Пластинку поміщають у посуд з кристалічним йодом на 5–10 хв. Потім пластинку виймають і залишають на повітрі для випаровування надлишку йоду. Поступово з'являються контури плям речовин.

3. ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ФІЗИЧНИХ КОНСТАНТ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Для кожної органічної речовини характерні певні фізичні властивості. Найлегше визначається температура кипіння і плавлення, показник променезаломлення, густина. Усі ці властивості можуть бути критерієм чистої речовини. Перераховані властивості речовини є її константами. Речовину можна вважати чистою, якщо її константи не змінюються при повторних очистках.

3.1 Визначення температури топлення (плавлення)

Для твердої речовини температура плавлення є його характерною константою. Чиста речовина плавиться у дуже вузькому температурному інтервалі – від десятих градуса до одного градуса. Присутність у речовині домішок знижує температуру плавлення. Крім того, збільшується і температурний інтервал плавлення. Цими властивостями користуються для встановлення ідентичності двох речовин (якщо одна з речовин відома). Змішують рівні кількості двох речовин (змішана проба) і визначають температуру плавлення суміші. Якщо температура плавлення суміші не зміниться, порівняно з температурою плавлення кожного компонента, то роблять висновок про ідентичність двох речовин. Якщо температура плавлення змішаної проби нижче за температуру плавлення вихідних компонентів (депресія температури плавлення), то в суміші присутні дві різні речовини. Проте треба мати на увазі, що ізоморфні сполуки, навіть відмінні за своєю хімічною будовою, не виявляють депресії температури плавлення.

Визначають температуру плавлення в скляному капілярі з внутрішнім діаметром 1 мм і висотою 40–50 мм. На годинниковому склі подрібнюють перекристалізовану речовину за допомогою цвяха або скляної палички. Відкритий кінець капіляра опускають у речовину. Щоб перемістити речовину на дно капіляра та щільно утрамбувати його, капіляр з речовиною кілька разів кидають запаяним кінцем вниз через скляну

трубку завдовжки 50–70 см, що поставлена вертикально на скло. У такий спосіб щільно набивають речовину стовпчиком заввишки 0,3–0,5 см.

Визначають температуру плавлення у приладі з подвійними стінками. Прилад складається з довгогорлої круглодонної колби та вставленої в неї широкої пробірки, куди поміщається термометр з капіляром. У довгогорлу круглодонну колбу наливають сірчану кислоту, силіконову олію, дибутилфталат або гліцерин. Прилади, що містять вищезгадані рідини, можна нагрівати не вище 250 °С.

Капіляр закріплюють на термометрі гумовим кільцем або проволокою. Кінець капіляра має бути на рівні або трохи вище за кульку термометра. Потім закріплюють термометр з капіляром у горлі пробірки з вирізом. Внутрішній простір колби повинен сполучатися з атмосферою. Під час визначення температури плавлення у приладах, що містять рідини, обов'язково потрібно надівати захисні окуляри або маску.

3.2 Визначення температури кипіння

Температура кипіння є найважливішою константою рідкої речовини. Для визначення температури кипіння рідину переганяють у відповідному приладі. Чим речовина чистіша, тим вузьчий інтервал температур початку та кінця перегонки. Індивідуальна речовина википає у вузькому температурному інтервалі 0,5–1 °С. Температура кипіння є функцією тиску, тобто відхилення від нормального тиску впливає на величину температури кипіння, тому необхідно враховувати тиск.

Під час перегонки висококиплячих речовин інколи потрібно вводити поправку до знайденої величини температури кипіння. Якщо під час перегонки не весь ртутний стовпчик термометра знаходиться у парах рідини, а виступає назовні, постійно охолоджується зовнішнім повітрям, то це призводить до заниження результатів. Помилка може складати 6–10 °С за 250 °С. Помилка може бути виправлена «поправкою на виступаючий

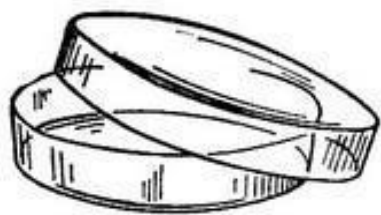
стовпчик ртуті». Поправка до знайденої у досліді температури кипіння обчислюється за формулою

$$\Delta t = kn(t_1 - t_2),$$

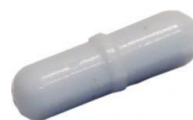
де k – коефіцієнт лінійного розширення ртуті у склі (0,000158 від 0 до 150 °C), n – довжина виступаючого стовпчика ртуті, що не нагрівається парами рідини, t_1 – температура, що показує термометр, t_2 – середня температура виступаючого стовпчика.

Температура t_2 визначається допоміжним термометром, кулька якого щільно прилягає до основного термометра, посередині виступаючого стовпчика.

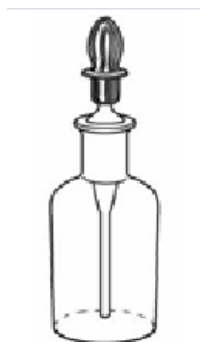
4. АТЛАС ХІМІЧНОГО ПОСУДУ



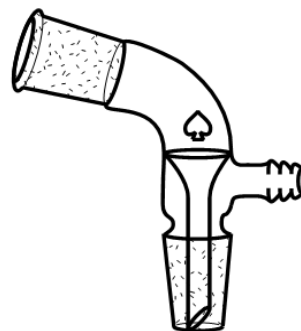
Чашка Петрі



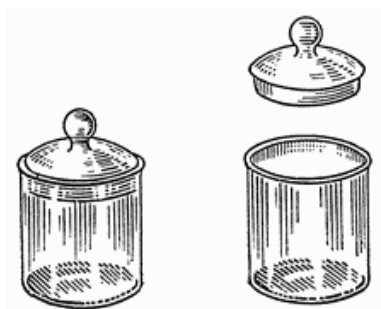
Якір для магнітної мішалки
(перемішуючий елемент)



Крапельниця



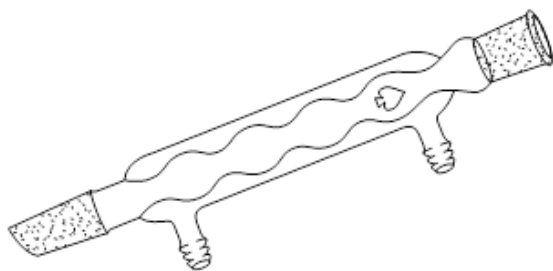
Алонж



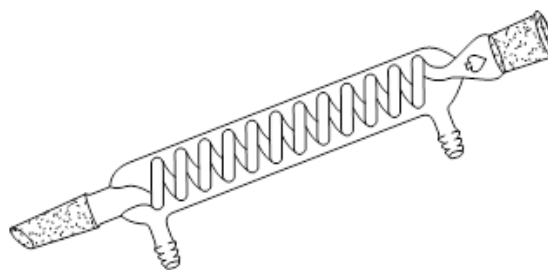
Бюкс



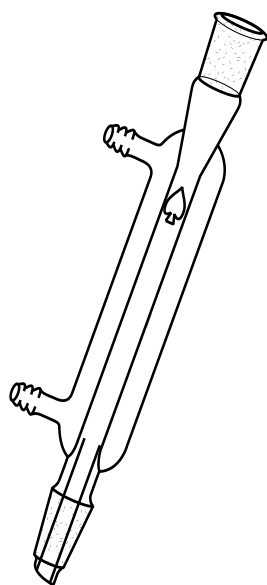
Воронка



Кульковий зворотний холодильник



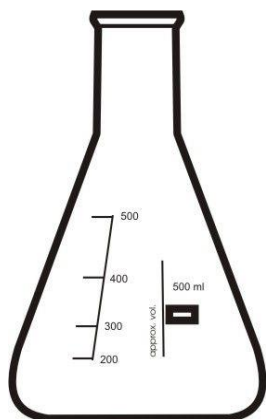
Змієвиковий зворотний холодильник



Холодильник Лібіха

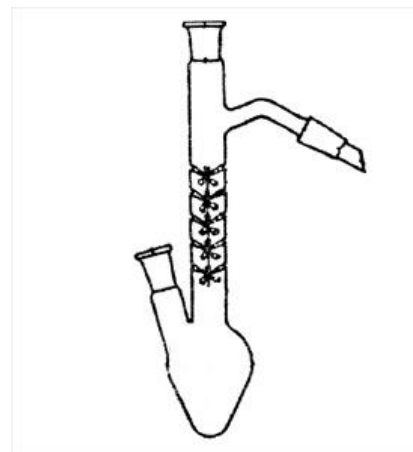


Дефлегматор



Колба конічна.

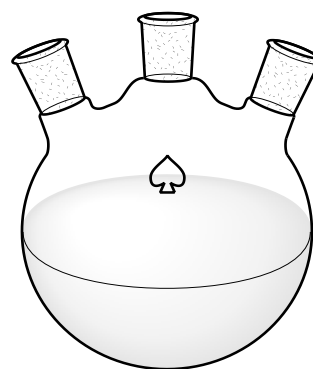
Колба Ерленмейера



Колба Фаворського



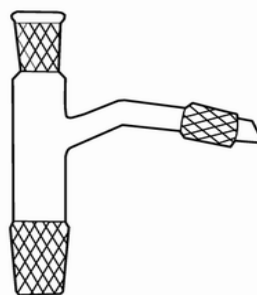
Круглодонна колба



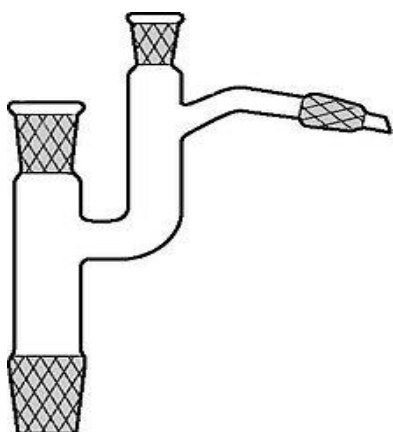
Круглодонна тригорла колба



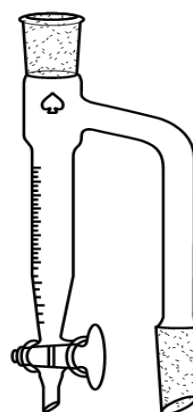
Мірна пробірка



Насадка Вюрца



Насадка Кляйзена (Клайзена)



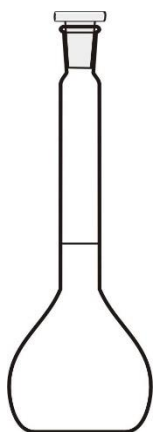
Насадка Діна–Старка



Хімічна склянка



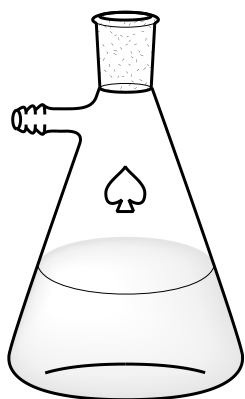
Прилад Ландольта (ще називають «реакційна пробірка Оствальда»)



Мірна колба



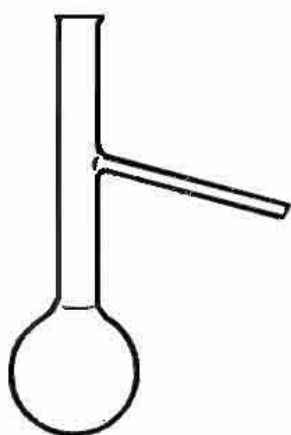
Воронка Бюхнера



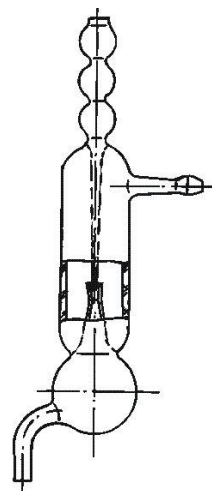
Колба Бунзена



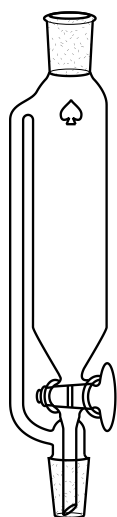
Фільтр Шотта



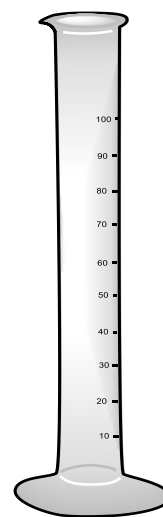
Колба Енглера



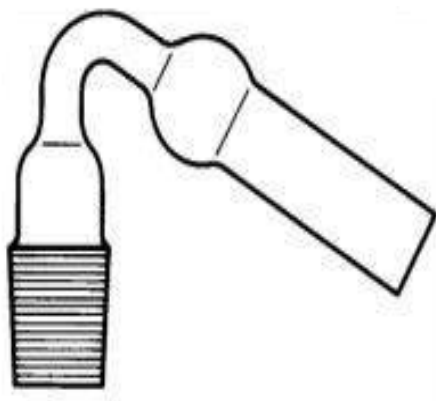
Водострумна помпа



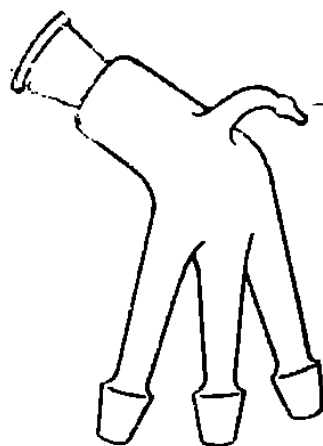
Крапельна воронка



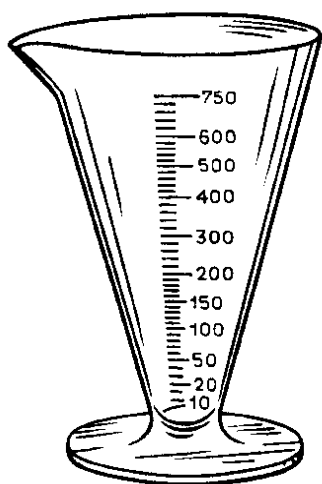
Мірний циліндр



Хлоркальцева трубка



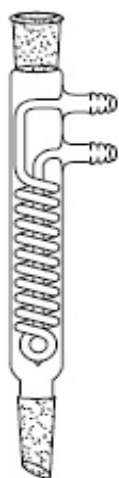
Насадка «павук»



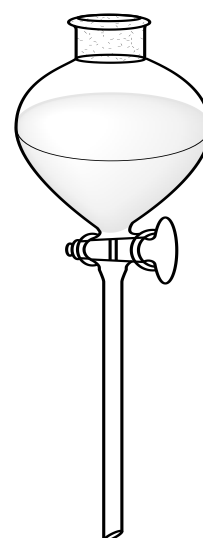
Мензурка



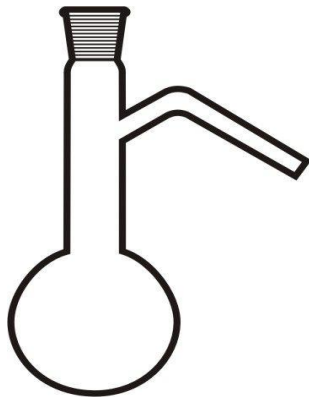
Колба Кьельдаля



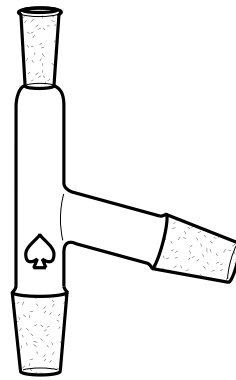
Холодильник Димрота



Ділильна воронка конічна

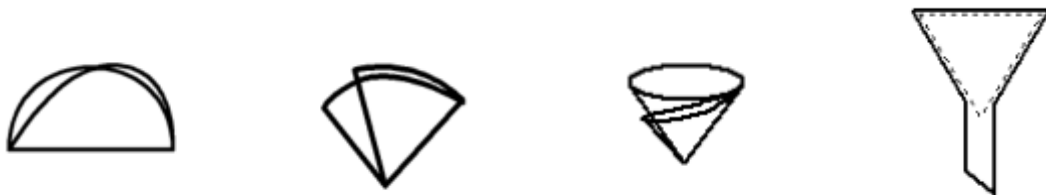


Колба Вюрца

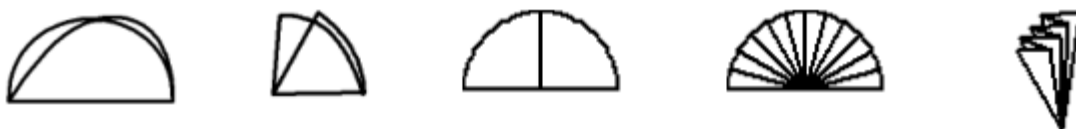


Форштотс

Виготовлення фільтра



Виготовлення складчатого фільтра



5. МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

5.1 Лабораторна робота № 1. Очистка органічної сполуки перекристалізацією з розчинника

Реактиви: аскорбінова кислота – 3 г (сульфанілова кислота, 2 г або саліцилова кислота 2 г, або *n*-нітроанілін 2 г),
дистильована вода.

Посуд: хімічна склянка на 100 мл – 2, воронка – 1,
кристалізатор – 1, скляна палочка – 1,
воронка Бюхнера – 1, колба Бюнзена – 1,
чашка Петрі – 1.

Обладнання: електроплитка – 1, водоструйний насос – 1,
лабораторний штатив – 1, зажим – 1,
кільце – 1, шпатель – 1,
кип'ятильні камінці, фільтрувальний папір.

П е р е б і г р о б о т и

1. Зважуємо необхідну кількість речовини, переносимо її до склянки для кристалізації.
2. Розчиняємо її у мінімальній кількості киплячого розчинника (води), якщо речовина повністю не розчиняється, то кип'ятимо з активованим вугіллям протягом 5–7 хвилин та фільтруємо гарячий розчин.
3. Охолоджуємо отриману суміш спочатку на повітрі, а потім у крижаній воді.
4. Розчин фільтруємо крізь складчастий фільтр у чисту склянку.
5. Висушуємо отриману речовину до постійної ваги.
6. Зважуємо, визначаємо температуру топлення та порівнюємо з літературними даними.
7. Розраховуємо вихід (у відсотках):

$$m \text{ (г)} - 100 \%$$

$$A - x$$

8. Речовину переносимо до пробірки, підписуємо та здаємо, отримавши підпис лаборанта в журналі про виконану лабораторну роботу [1].



5.2 Лабораторна робота № 2. Очистка органічної сполуки перекристалізацією з органічного розчинника

Реактиви: речовина – 2 г, органічний розчинник.

Посуд: круглодонна колба – 1, кульковий холодильник – 1,
форштос – 1, крапельна воронка – 1,
хімічна склянка – 1, воронка – 1,
кристалізатор – 1, скляна палочка – 1,
воронка Бюхнера – 1, колба Бюнзена – 1,
чашка Петрі – 1.

Обладнання: електроплитка – 1, водоструйний насос – 1,
лабораторний штатив – 1, зажим – 1,
кільце – 1, шпатель – 1,
кип'ятильні камінці, фільтрувальний папір.

П е р е б і г р о б о т и

1. Зважуємо 2 г речовини, переносимо її до колби для кристалізації.
2. Розчиняємо речовину у мінімальній кількості киплячого розчинника в колбі зі зворотним холодильником, якщо речовина повністю не розчиняється, то кип'ятимо з активованим вугіллям протягом 5–7 хвилин та фільтруємо гарячий розчин.

3. Гарячий розчин фільтруємо крізь складчастий фільтр у чисту склянку.



4. Охолоджуємо вміст спочатку на повітрі, а потім у крижаній воді.

5. Відфільтровуємо на воронці Бюхнера кристали, що випали.

6. Висушуємо отриману речовину до постійної ваги.

7. Зважуємо, визначаємо температуру топлення та порівнюємо з літературними даними.

8. Розраховуємо вихід (у відсотках):

$$m \text{ (г)} - 100 \%$$

$$A - x$$

9. Речовину переносимо до пробірки, підписуємо та здаємо, отримавши підпис лаборанта в журналі про виконану лабораторну роботу [2].

5.3 Лабораторна робота № 3. Очистка бензойної кислоти методом сублімації (возгонки)

Реактиви: бензойна кислота – 1 г.

Посуд: хімічна склянка на 100 мл, воронка – 1,
скляна паличка – 1, фарфорова чашка – 1.

Обладнання: електроплитка – 1.

П е р е б і г р о б о т и

1. Зважуємо 1 г неочищеної речовини та вносимо її у порцелянову чашку, яка накрита конічною воронкою дещо меншого діаметра, ніж чашка.
2. Між воронкою та фарфоровою чашкою поміщаємо паперовий фільтр з великою кількістю отворів, щоб сублімат не потрапив знову до чашки.
3. Носик воронки закрити ватою, закріпити у лапці штатива.
4. Нагрівальний прилад не повинен торкатися дна чашки з речовиною, яка розташовується на відстані 3–4 см від нього.

5. Сублімація повинна проходити повільно, тому наліт речовини на стінках воронки з'являється тільки через 15–20 хв.
6. Із закінченням сублімації вимикаємо нагрівальний прилад та охолоджуємо установку до кімнатної температури.
7. Отриманий продукт зважуємо, визначаємо температуру топлення та порівнюємо її з літературною.
8. Розраховуємо вихід (у відсотках):

$$\frac{m}{A} \cdot 100 \%$$
9. Речовину переносимо до банки, підписуємо та здаємо, отримавши підпис лаборанта в журналі про виконану лабораторну роботу [3].



5.4 Лабораторна робота № 4. Хроматографічне розділення суміші ізомерних нітроанілінів методом тонкошарової хроматографії

Реактиви: 1 %-ві бензольні розчини: *o*-нітроаніліну, *m*-нітроаніліну та *n*-нітроаніліну, а також контрольний розчин – невідома речовина, яку потрібно визначити. Роботу проводити на шарі силікагелю. Елюентом для розділення ізомерних нітроанілінів на силікагелі є суміш бензолу з етилацетатом.

Перебіг роботи

На пластинці з адсорбентом на відстані 1–1,5 см від її краю проводять олівцем поперечну лінію (лінія старту) паралельно нижньому краю пластинки. На неї капілярами наносять краплі розчинів досліджуваних речовин на відстані 0,5–1 см один від одного. На одну краплю можна наносити до 50 мкг речовини. Після нанесення зразка на сорбент розчиннику дають випаруватися і пластинку установлюють в похилому положенні в банці, на дно якої налитий елюент шаром 1–1,5 см. Кут нахилу може бути не більш 20–30°, інакше сорбент обсипається з пластинки. Рівень елюенту в банці повинен бути нижчим за стартову лінію. Потім банку щільно закривають кришкою, щоб не порушилося співвідношення розчинників (під час використання суміші) внаслідок випаровування. Коли розчинник піднімається майже до верху пластинки, її виймають і відзначають положення фронту розчинника. Потім пластинку виймають і залишають на повітрі для випарювання розчинника. Поступово з'являються контури плям речовин.

Розрахунки

Сорбційні властивості хроматографії характеризуються рухливістю, тобто величиною R_f , яка розраховується з експериментальних даних за рівнянням для кожної сполуки:

$$R_f = X_i / X_f,$$

де X_i – відстань від стартової лінії до центру зони i -го компонента; X_f – відстань, яку пройшов за цей же час розчинник.

6. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ («МАЛИЙ ПРАКТИКУМ»)

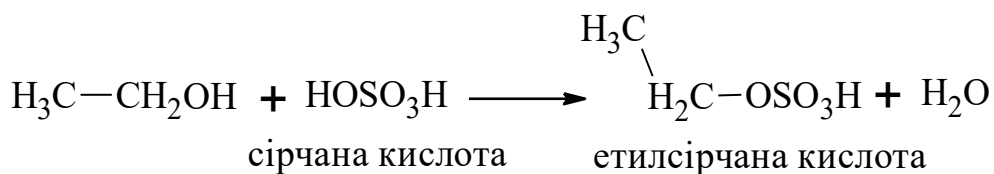
6.1 Лабораторна робота № 1. Вуглеводні

Дослід № 1. Добування етилену

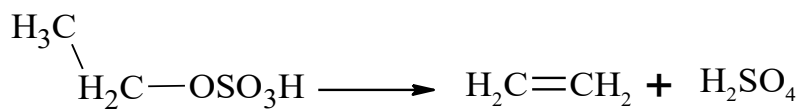
Реактиви та обладнання: етиловий спирт,
сірчана кислота (концентрована),
газовідвідна трубка,
пісок (кипільки).

У пробірку вміщують кілька крупинок піску, 6 крапель етилового спирту та 8 крапель концентрованої сірчаної кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою і нагрівають суміш над полум'ям горілки. Газ, що виділився, підпалюють у кінця газовідвідної трубки. Він горить яскравим полум'ям [4].

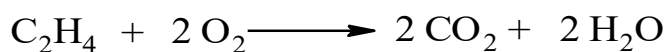
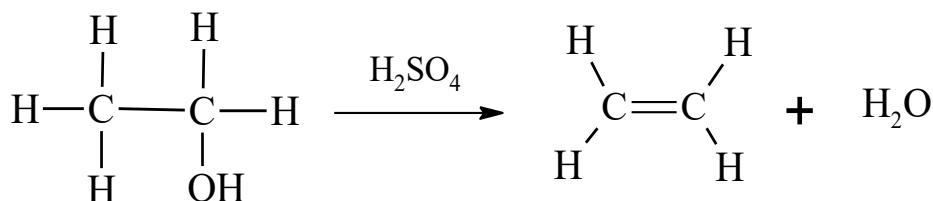
Рівняння реакції.



Етилсірчана кислота при нагріванні розкладається:

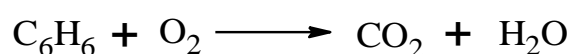
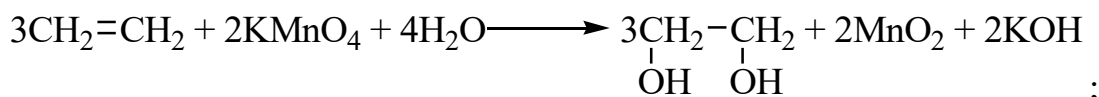


Отже, при взаємодії етилового спирту з сірчаною кислотою відбувається дегідратація спирту.



Дослід № 2. Відношення етилену до перманганату калію

Не припиняючи нагрівання пробірки з сумішшю спирту і сірчаної кислоти, опускають кінець газовідвідної трубки у пробірку з 1 краплею розчину перманганату калію і 4 краплями води. Розчин перманганату калію швидко знебарвлюється. При цьому етилен окислюється у двохатомний спирт.



Дослід № 3. Властивості бензолу

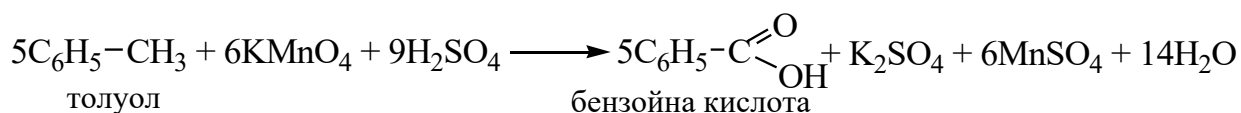
А) Реактиви: перманганат калію, 0,1 н розчин,
сірчана кислота, 2 н розчин,
бензол.

У пробірку вміщують 3 краплі води, краплю розчину перманганату калію і краплю розчину сірчаної кислоти. До отриманого розчину додають краплю бензолу і струшують вміст пробірки. Однією з важливих властивостей бензолу є його стійкість до дії окисників.

Б) Реактиви: толуол,
перманганат калію, 0,1 н розчин,
сірчана кислота, 2 н розчин.

У пробірку вміщують 3 краплі води, краплю розчину перманганату калію і краплю розчину сірчаної кислоти. Потім додають краплю толуолу і енергійно струшують протягом 1–2 хв. Рожеве забарвлення поступово зникає, і розчин знебарвлюється.

Рівняння реакції.



Гомологи бензолу окислюються значно легше бензолу. Але в них ароматичне ядро більш стійке до дії окисників, ніж з'єднані з ядром вуглецеві радикали. Боковий ланцюг в ароматичному ядрі, незалежно від довжини, за дії сильних окисників руйнується, за виключенням атома вуглецю, який ближче до ядра.

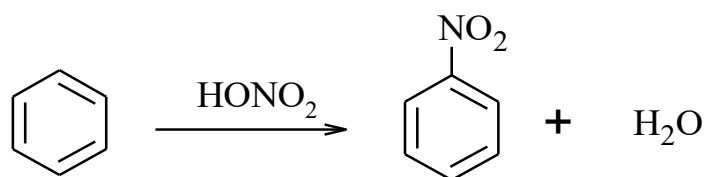
Атом вуглецю, який з'єднаний з ароматичним ядром, окислюється у карбоксильну групу. Будь-який гомолог бензолу з одним боковим ланцюгом окислюється у бензойну кислоту.

Дослід № 4. Добування нітробензолу

Реактиви: бензол,
нітруюча суміш (конц. HNO₃ і конц. H₂SO₄).

У пробірку вміщують 2 краплі концентрованої азотної кислоти і 3 краплі концентрованої сірчаної кислоти. Отриману нітруючу суміш охолоджують і додають 2 краплі бензолу. Пробірку ставлять на водяну баню, яка нагріта до 50–55°C, на 2–3 хвилини, постійно струшуючи вміст пробірки. Після цього виливають реакційну суміш у пробірку з водою. З'являється крапля важкого, трохи жовтуватого нітробензолу, мутного через присутність вологи [5].

Рівняння реакції.



6.2 Лабораторна робота № 2. Спирти та карбонільні сполуки

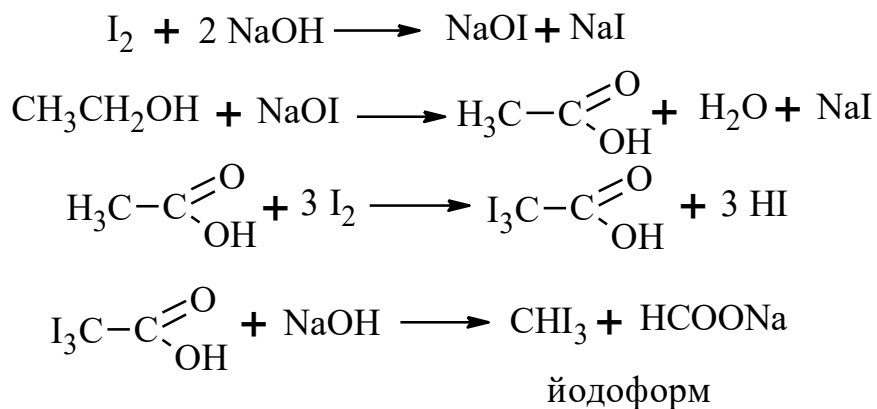
Дослід № 1. Синтез йодоформу

Реактиви: етиловий спирт,
NaOH, 2 н розчин,
розчин йоду у йодистому калію.

У пробірку вміщують 1 краплю етилового спирту, 3 краплі розчину йоду у йодистому калію і 3 краплі NaOH. Вміст нагрівають, не допускаючи

кипіння розчину, бо у киплячому розчині йодоформ руйнується лугом. З'являється білувата муть, з якої поступово при охолодженні утворюються кристали йодоформу. Якщо муть розчиняється, то додають ще 3–4 краплі йоду до теплої реакційної суміші і ретельно перемішують вміст пробірки, поки не почнеться виділення кристалів.

Рівняння реакцій.

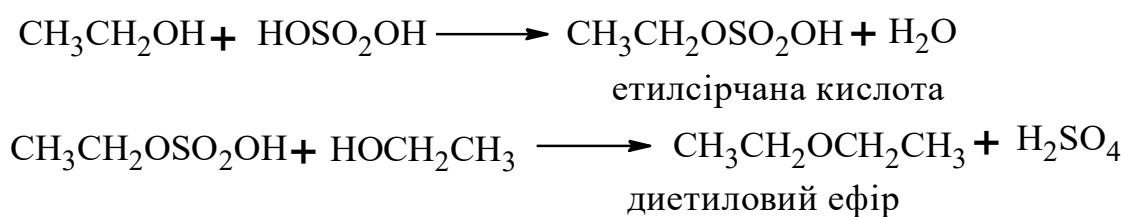


Дослід № 2. Синтез диетилового ефіру

Реактиви: етиловий спирт, 95 % розчин,
сірчана кислота.

У суху пробірку вносять 2 краплі етилового спирту і 2 краплі сірчаної кислоти. Суміш обережно нагрівають до побуріння розчину. До гарячої суміші обережно додають ще 2 краплі етилового спирту, відчувається запах диетилового ефіру. Реакція проходить у дві стадії. Спочатку спирт реагує з сірчаною кислотою, утворюючи кислий складний ефір сірчаної кислоти етилсульфат або етилсірчану кислоту.

Рівняння реакції.

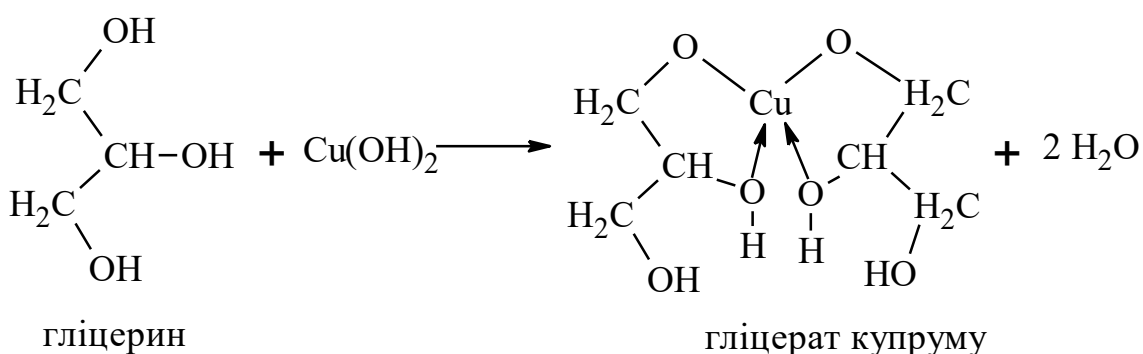


Дослід № 3. Взаємодія гліцерину з гідроксидом купруму (II)

Реактиви та обладнання: гліцерин,
гідроксид натрію, 2 н розчин,
сульфат купруму (II), 0,2 н розчин.

Вміщують у пробірку 2 краплі розчину сульфату купруму (II), 2 краплі розчину гідроксиду натрію і перемішують – утворюється блакитний осад гідроксиду купруму (II). У пробірку додають 1 краплю гліцерину і збовтують вміст. Осад розчиняється, з'являється темно-синє забарвлення внаслідок утворення гліцерату купруму.

Рівняння реакції.

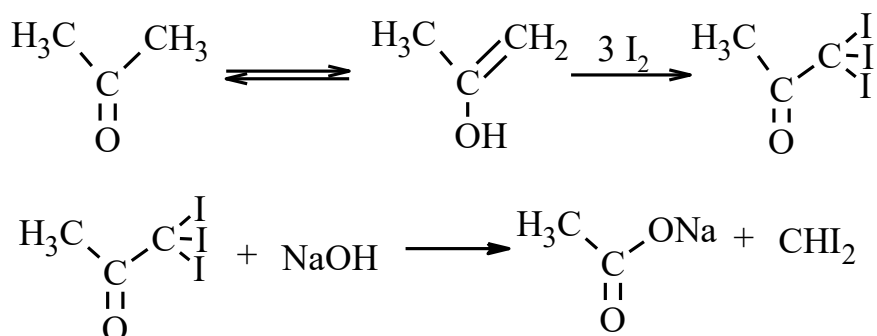


Дослід № 4. Синтез йодоформу з ацетону

Реактиви: ацетон,
розчин йоду у йодиді калію,
гідроксид натрію, 2 н розчин.

Вміщують у пробірку 3 краплі розчину йоду у йодистому калії і 5 крапель їдконого натру. Розчин знебарвлюється. До знебарвленого розчину йодновато-кислого натрію додають 1 краплю ацетону. Миттєво, без нагрівання, випадає жовтувато-білий осад з характерним запахом йодоформу.

Рівняння реакції.

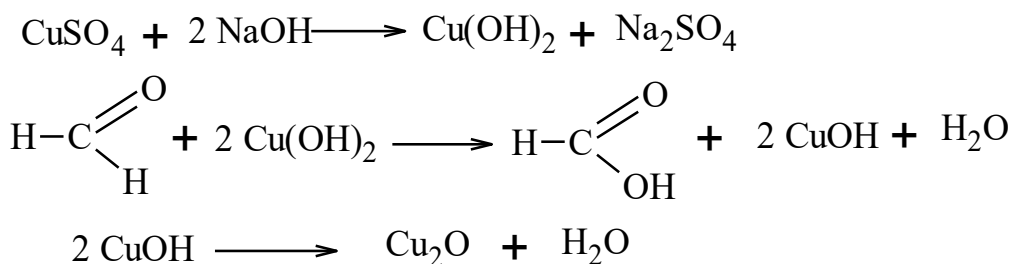


Дослід № 5. Окиснення альдегідів гідроксидом купруму

Реактиви: формальдегід, 40 %-й розчин (формалін 10 %),
сульфат купруму, 0,2 н розчин,
гідроксид натрію, 2 н розчин.

У пробірку вміщують 4 краплі розчину їдкою натру, розчиняють його 4 краплями води і додають 2 краплі розчину сульфату купруму. До осаду гідроксиду купруму (II), який випав, додають 1 краплю розчину формальдегіду і збовтують вміст пробірки. Нагрівають над полум'ям горілки до кипіння тільки верхню частину розчину у такий спосіб, щоб нижній шар залишався для контролю холодним. У нагрітому шарі на стінках пробірки виділяється металічний купрум [6].

Рівняння реакції.



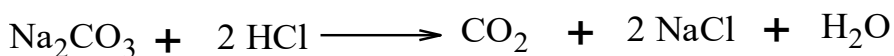
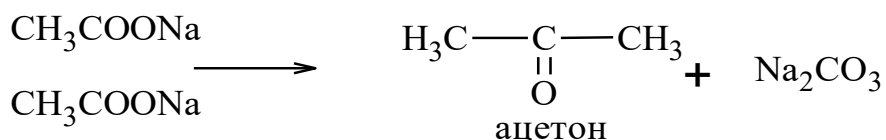
Ця реакція також є якісною реакцією на альдегіди.

Дослід № 6. Синтез ацетону з ацетату натрію

Реактиви: ацетат натрію (неводний),
соляна кислота, конц.

У суху пробірку вміщують 0,1 г неводного ацетату натрію (висота шару близько 3 мм). Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, нижній кінець якої опускається у пробірку з 6–8 краплями води. Тримаючи пробірку з оцтовокислим натрієм у горизонтальному положенні, нагрівають її у полум'ї горілки. Пари ацетону конденсуються у воді. Відчувається характерний запах ацетону. Після охолодження пробірки додають у неї концентровану соляну кислоту. Відбувається виділення оксиду вуглецю (IV) [7].

Рівняння реакції.



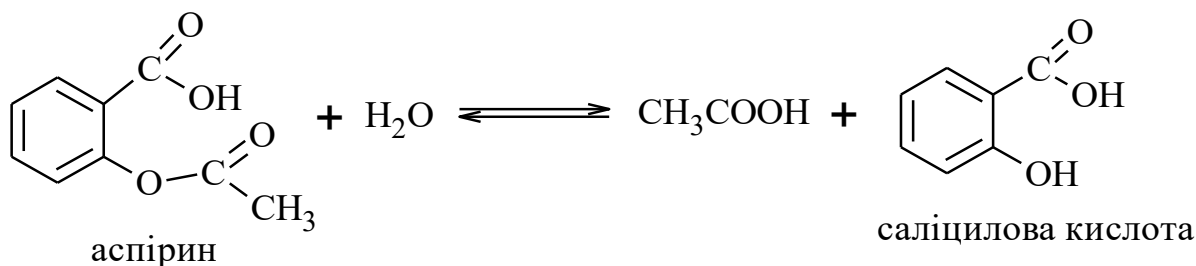
6.3 Лабораторна робота № 3. Карбонові кислоти та їхні функціональні похідні

Дослід № 1. Гідроліз аспірину

Реактиви: аспірин,
хлорид феруму (III).

Вміщують у пробірку кристалик аспірину і розчиняють його у 2–3 краплях води, потім додають 2 краплі розчину хлорного заліза. Пробірку з аспірином кип'ячать 2–3 хвилини і після охолодження додають 2 краплі хлорного заліза. З'являється фіолетове забарвлення, утворюється саліцилова кислота.

Рівняння реакції.

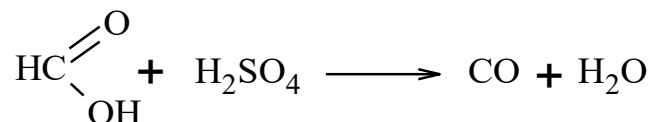


Дослід № 2. Розклад мурашиної кислоти при нагріванні з концентрованою сірчаною кислотою

Реактиви: мурашина кислота,
сірчана кислота.

У пробірку наливають 3 краплі мурашиної кислоти, 3 краплі концентрованої сірчаної кислоти і нагрівають. Бурхливо виділяється газ, при підпалюванні він горить блакитними спалахами.

Рівняння реакції.



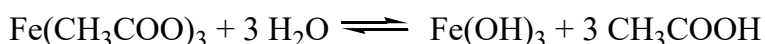
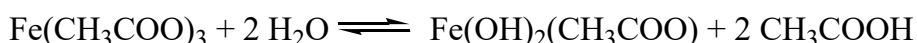
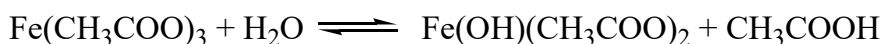
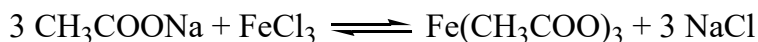
Мурашина кислота під дією концентрованої сірчаної кислоти розкладається з утворенням оксиду вуглецю. Ця властивість відрізняє мурашину кислоту від інших карбонових кислот.

Дослід № 3. Реакція оцтової кислоти з хлорним залізом

Реактиви: ацетат натрію,
хлорид феруму (III), 0,1 н розчин.

У пробірку наливають 3 краплі води, додають кілька кристаликів ацетату натрію, 3 краплі розчину хлориду феруму (III). Розчин забарвлюється у жовтувато-червоний колір внаслідок утворення ацетату феруму (III). Розчин нагрівають до кипіння. Відразу випадає осад основних солей червоно-бурого кольору.

Рівняння реакції:



Оцтова кислота – слабка кислота, тому її солі легко гідролізуються з утворенням основних солей і продуктів повного гідролізу.

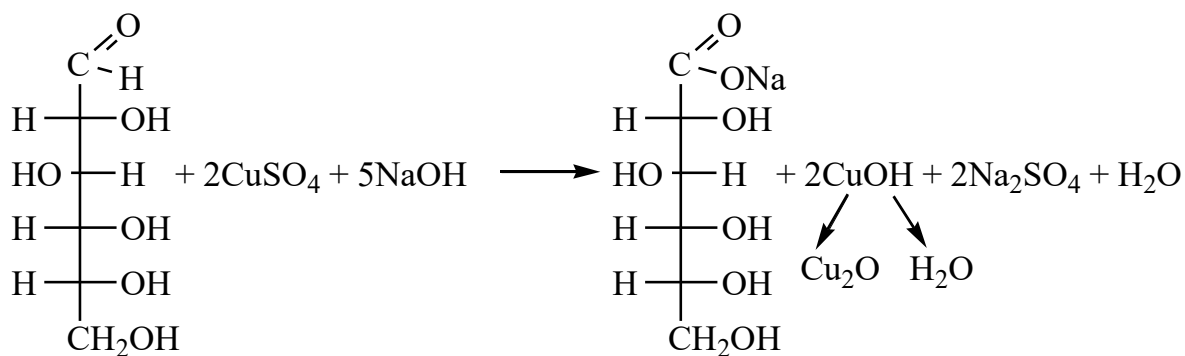
6.4 Лабораторна робота № 4. Вуглеводи

Дослід № 1. Моносахариди. Реакція Троммера

Реактиви та обладнання: глюкоза 1 % розчин,
гідроксид натрію, 2 н розчин,
сульфат купруму (II), розчин 5 %.

До 3–4 мл розчину глюкози додають 1–2 мл 5 %-го розчину гідроксиду натрію и по краплям 5 %-ний розчин сульфат купруму (II).

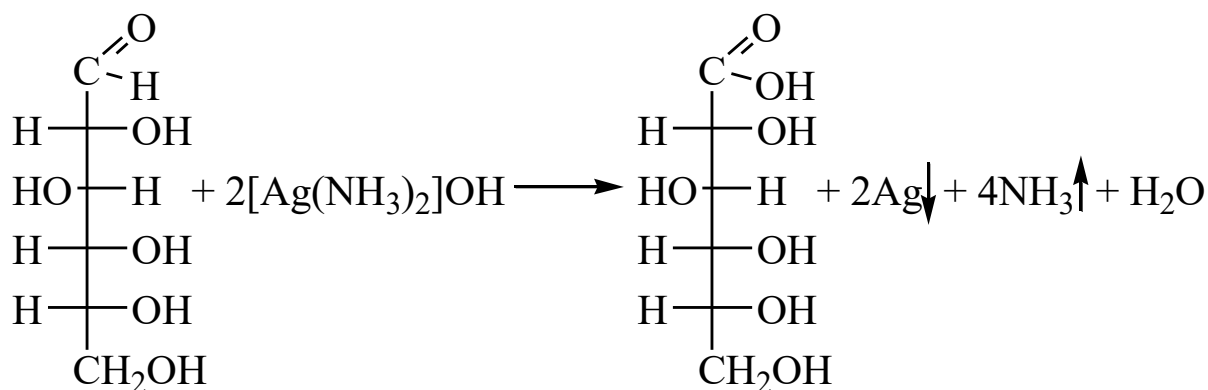
Розчин має синій колір. Пробірку обережно нагрівають до кипіння. Спочатку випадає жовтий осад гідроксиду купруму (І), який розкладається з виділенням червоного осаду Cu_2O . Глюкоза окиснюється до глюконової кислоти за рівнянням.



Дослід № 2. Моносахариди. Реакція «срібного дзеркала»

Реактиви та обладнання: нітрат аргентуму, 5 % розчин,
аміак, 10 % розчин,
глюкоза, 1 % розчин.

У пробірку налити 1 мл 5 %-го розчину нітрату аргентуму, додати по краплям розчин аміаку, додати 2–3 мл розчину глюкози. Пробірку поставити в гарячу воду на 5–10 хв. На стінках пробірки утворюється дзеркальний наліт металічного срібла завдяки окисненню карбонільної групи глюкози за реакцією.



Дослід № 3. Властивості сахарози. Доказ наявності гідроксильних груп

Реактиви та обладнання: сахароза, 1 %-й розчин,
гідроксид натрію, 2 н розчин,
сульфат купруму (II), 0,2 н розчин.

У пробірку вміщують 1 краплю розчину сахарози і 6 крапель гідроксиду натрію. Додають для розчинення 5–6 крапель води у такий спосіб, щоб висота шару рідини була 18–20 мм. Додають 1 краплю розчину сульфату купруму (II). Утворюється яскраво-синій розчин сахарату купруму. Розчин зберігають для наступного досліді.

Дослід № 4. Відсутність відновлюючих властивостей у сахарози

Розчин сахарату купруму, отриманий у досліді 1, обережно нагрівають, тримаючи пробірку у такий спосіб, щоб нагрівалася тільки верхня частина розчину. Сахароза за таких умов не окислюється, що вказує на відсутність в її молекулі вільної альдегідної групи.

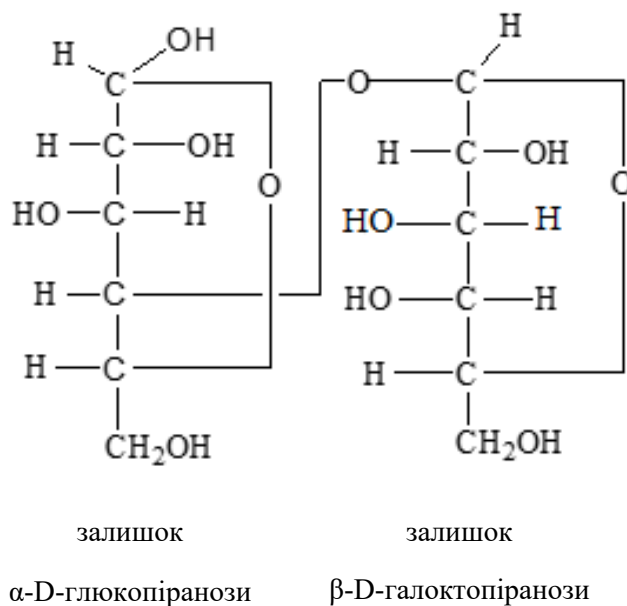
Дослід № 5. Властивості лактози. Наявність відновлюючих властивостей у лактози (молочного цукру)

Реактиви та обладнання: лактоза, 1 %-й розчин,
гідроксид натрію, 2 н розчин,
сульфат купруму (II), 0,2 н розчин.

У пробірку вміщують 1 краплю розчину лактози і 4 краплі розчину лугу. Додають 1 краплю сульфату купруму (II). Блакитний осад гідроксиду купруму (II), який з'являється зверху, при струшуванні розчиняється, утворюючи синій розчин (доказ наявності гідроксильних груп). Додають для розведення 5–6 крапель води, намагаючись змити залишки сульфату купруму (II), якщо вони потрапили на стінки пробірки. Для проведення реакції потрібно, щоб висота шару рідини була 18–20 мм (за необхідності додають ще 2–3 краплі води). Потім нагрівають верхній шар розчину до

кипіння. Через декілька секунд у нагрітій частині з'являється жовтувато-помаранчеве забарвлення і осад, що є доказом наявності альдегідної групи в лактозі.

Лактоза є дисахаридом, який при гідролізі дає глюкозу і галактозу. На відміну від сахарози лактоза має у залишку глюкози вільний півацетальний гідроксил, який може утворювати вільну альдегідну групу. Завдяки цьому лактоза належить до групи дисахаридів, які мають відновлюючі властивості (дають пробу Тримера).



Дослід № 6. Полісахариди. Реакція крохмалю з йодом

Реактиви та обладнання: крохмаль, 0,5 % розчин,
розчин Люголя (в декількох мілілітрах
холодної води розчинити 2 г KI + 1 г йоду і
довести до 100 мл).

У пробірку налити 1–2 мл розчину крохмалю, додати 1–2 краплі розчину Люголя. З'являється яскраве синє забарвлення, що при нагріванні зникає, а при охолодженні відновлюється [8].

Дослід № 7. Полісахариди. Відсутність відновлюючих властивостей у крохмалю

Реактиви та обладнання: крохмаль, 0,5 % розчин,
соляна кислота HCl конц.,
гідроксид натрію, 2 н розчин,
сульфат купруму (II), розчин 5 %.

У дві пробірки наливають по 4–5 мл розчину крохмалю. В одну пробірку додають 3 краплі HCl конц., в другу – стільки ж дистильованої води (контрольний дослід). Обидві пробірки ставлять на 10–15 хв на киплячу водяну баню. Після охолодження проводять реакцію Троммера (див. Дослід № 1 Моносахариди. Реакція Троммера).

Дослід № 8. Кольорова реакція на альдегіди з фуксин-сірчаною кислотою

Реактиви та обладнання: формальдегід, 40 %-й розчин,
оцтовий альдегід,
фуксин-сірчана кислота.

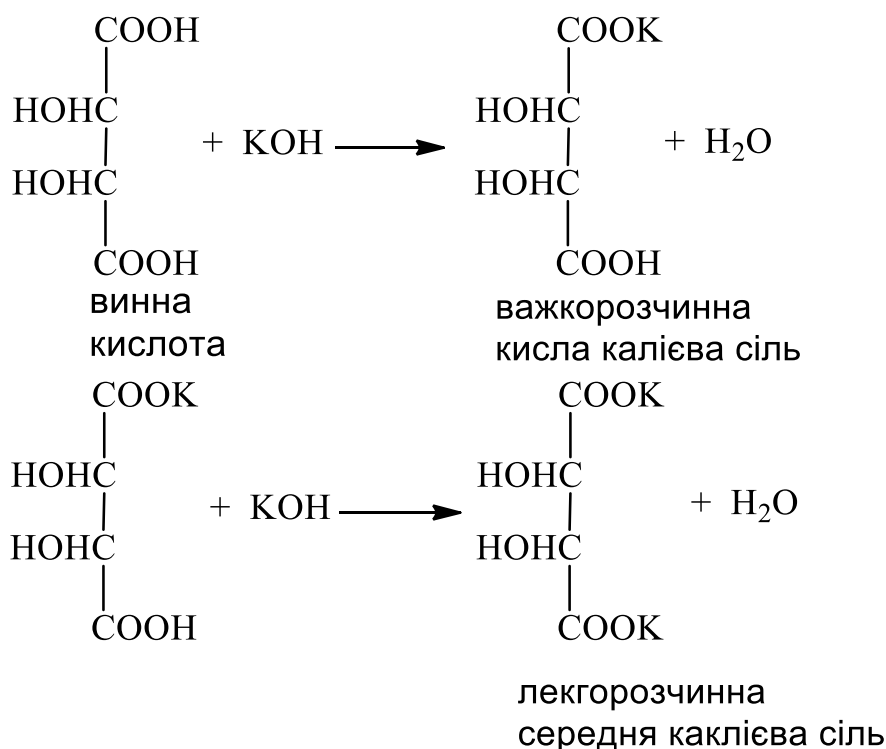
У дві пробірки вміщують по 2 краплі розчину фуксинсірчаної кислоти і додають в одну з них 2 краплі формальдегіду, а в другу – 2 краплі оцтового альдегіду. Розчин фуксинсірчаної кислоти при додаванні розчину формальдегіду поступово забарвлюється у фіолетовий колір, а при додаванні оцтового альдегіду – у рожево-фіолетовий колір.

6.5 Лабораторна робота № 5. Властивості винної кислоти

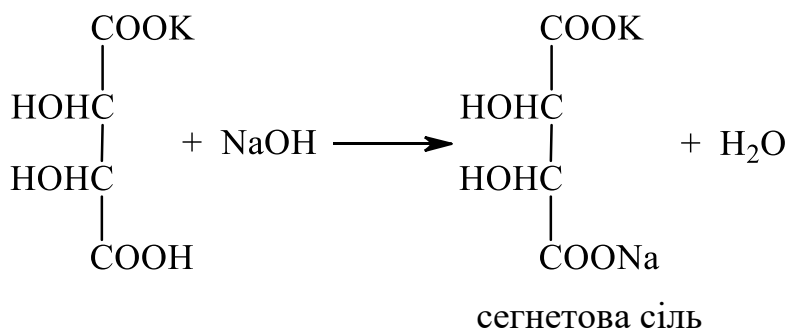
Реактиви та обладнання: винна кислота, 2 н розчин,
0,5 н розчин KOH, NaOH,
сірчаноокислий купрум, 0,2 н розчин.

У пробірку вміщують розчин винної кислоти і додають при перемішуванні кілька крапель їдкого калію. Відразу випадає осад калієвої солі винної кислоти. При подальшому додаванні їдкого калію цей осад розчиняється внаслідок утворення добре розчинної середньої солі.

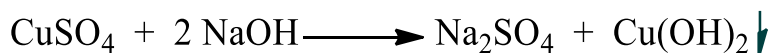
Утворення калієвих солей, які мають різні фізичні властивості, є доказом присутності двох карбоксильних груп у винній кислоті.



Якщо до осаду калієвої солі винної кислоти додати 5 крапель розчину їдкого натру, утворюється подвійна калієво-натрієва сіль винної кислоти, яка відома під назвою сегнетової солі:



В іншу пробірку вміщують 2 краплі сірчаноокислої солі купруму і 2 краплі їдкого натру, випадає блакитний осад, і до цього розчину додають розчин утвореної сегнетової солі. Відбувається розчинення блакитного осаду і утворення синього розчину, відомого під назвою реактиву Фелінга.



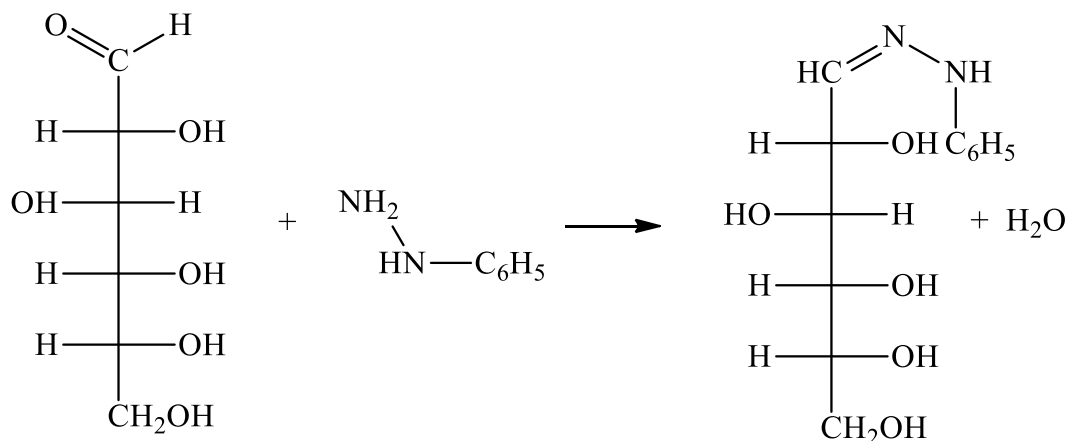
6.6 Лабораторна робота № 6. Властивості глюкози

Дослід № 1. Отримання озаону глюкози

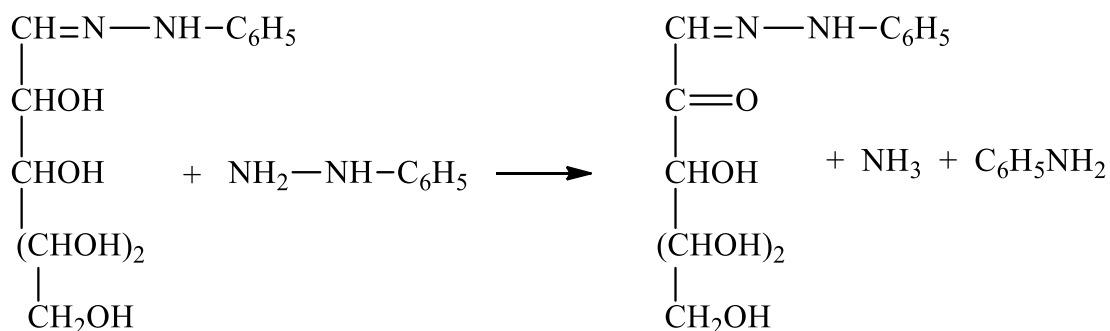
Реактиви та обладнання: глюкоза, 0,5 %-вий розчин,
солянокислий фенілгідразин,
оцтовокислий натрій,
мікроскоп,
предметне скло,
водяна баня.

У пробірку вміщують солянокислий фенілгідразин (на кінці скальпеля) і стільки ж оцтовокислого натрію, а потім 2 краплі розчину глюкози. Ставлять пробірку у нагріту до кипіння баню. Приблизно через 40–45 хвилин нагрівання у кипучій бані у пробірці утворюється жовтий кристалічний осад озаону глюкози. Кристали досліджують під мікроскопом. Вони мають характерну форму довгих голочок, які з'єднанні у вигляді снопів.

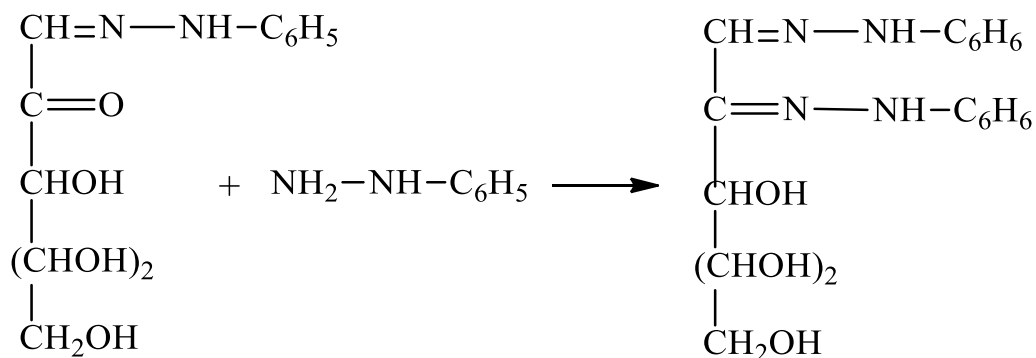
А) утворення фенілгідразону:



Б) дегідрування сусідньої з карбонілом групи – COOH, яка окислюється до карбонільної групи:



В) утворення фенілозону глюкози:



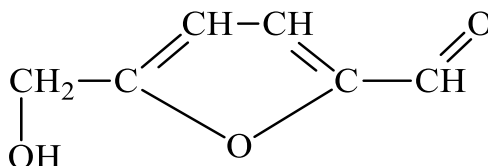
Виконати завдання:

1. Написати структурні форми D-глюкози і D-фруктози у двох формах (циклічна і карбонільна).
2. Написати реакцію отримання сахаристих речовин за Бутлеровим.
3. Написати реакцію отримання метилглюкозиду глюкози.

6.7 Лабораторна робота № 7. Реакція Селіванова на фруктозу

Реактиви та обладнання: резорцин,
соляна кислота (конц.),
фруктоза, 0,5 %-вий розчин.

У пробірку вміщують кристалик резорцину і 2 краплі соляної кислоти. Додають 2 краплі розчину фруктози і нагрівають до початку кипіння. Рідина набуває червоного забарвлення. Утворюється нестійка сполука оксиметилфурфурол:



Під впливом концентрованої соляної кислоти остання конденсується з резорцином, даючи забарвлену сполуку. Реакція Селіванова характерна для фруктози.

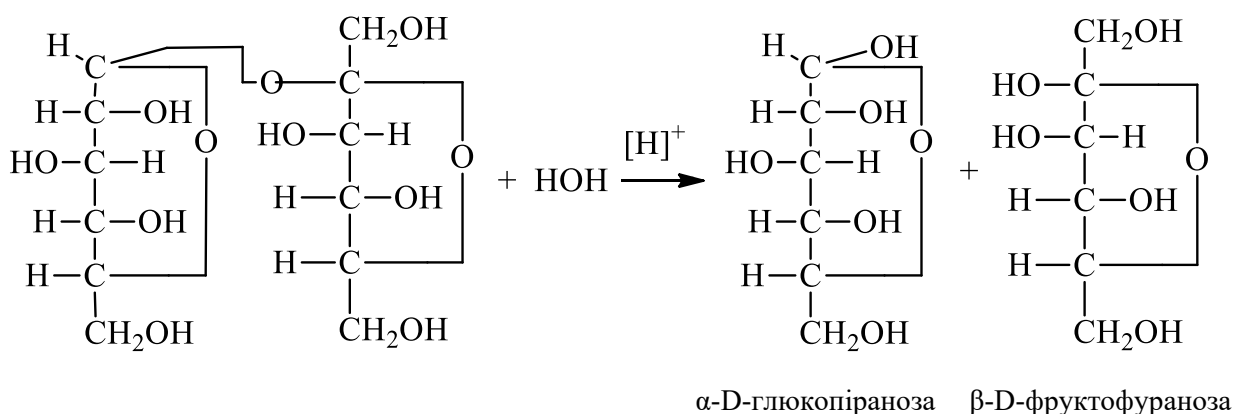
6.8 Лабораторна робота № 8. Властивості сахарози

Дослід № 1. Інверсія сахарози

Реактиви та обладнання: резорцин,
соляна кислота, 2 н розч. (конц.),
сахароза, 1 %-й розчин,
сульфат купрум, 0,2 н розчин.

У пробірку вміщують 1 краплю розчину сахарози; 1 краплю 2 н соляної кислоти, 3 краплі води і обережно нагрівають 20–30 хв. Половину розчину відливають в іншу пробірку і додають до неї 4–5 крапель розчину луку і 3–4 краплі води. Потім додають 1 краплю розчину сульфату купруму і нагрівають верхній шар синього розчину до кипіння. З'являється помаранчево-жовте забарвлення, яке вказує на утворення глюкози. До розчину, який залишився, (перша пробірка) додають кристалик резорцину, 2 краплі концентрованої соляної кислоти і нагрівають до кипіння. З'являється червоне забарвлення, яке вказує на утворення фруктози.

Ці досліди доводять те, що гідроліз сахарози (α ,D-глюкопіранозил- β ,D-фруктофуранозид) і її розщеплення на прості сахари (глюкозу і фруктозу) відбуваються дуже легко.



Як видно з приведених формул будови сахарози, залишок фруктози, який входить до її складу, знаходиться у вигляді неміцного п'ятичленного кільця-фруктози, а такі сахари дуже легко гідролізуються. Це вказує на те, що у молекулі сахарози глюкоза і фруктоза зв'язані між собою по типу

глікозидного зв'язку, яка утворюється у місці розриву кисневого містка і вивільнення глікозидних гідроксилів.

Отримана у внаслідок гідролізу сахарози еквімолекулярна суміш глюкози і фруктози називається інвертним цукром. Власне процес гідролізу сахарози називають інверсією (від лат. *inversio* – оборотний), бо розчин сахарози, який мав до гідролізу праве обернення ($[\alpha]_D +66.5^0$), після гідролізу змінює обернення на ліве (глюкоза має $[\alpha]_D +52.5^0$, фруктоза $[\alpha]_D -92.4^0$).

6.9 Лабораторна робота № 9. Властивості амінокислот

Дослід № 1. Властивості амінокислот. Відношення амінокислот до індикаторів

Реактиви та обладнання: амінооцтова кислота, 0,2 н розч.,
метиловий оранжевий,
метиловий червоний, розчин,
лакмус, розчин

У пробірку вміщують 2 краплі розчину амінооцтової кислоти і додають 1 краплю метилового оранжевого. Такий самий дослід роблять з метиловим червоним і лакмусом. Забарвлення індикаторів не змінюється.

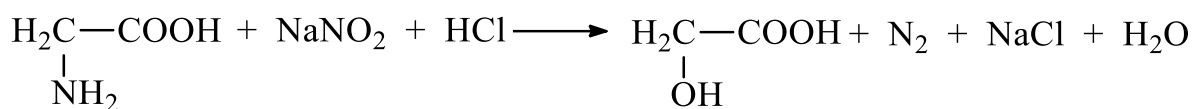
Амінокислоти мають як кислотні, так і відновлюючі властивості; кислотна група – COOH і лужна – NH₂ взаємно нейтралізуються, отже, амінокислоти мають структуру амфотерних або біполярних іонів (внутрішні солі): H₃N-CH₂-COO⁻.

Отже, водневі розчини одноосновних моноамінокислот нейтральні щодо індикаторів.

Дослід № 2. Дія азотистої кислоти на амінокислоти

Реактиви та обладнання: нітрит натрію, 1 н розчин,
амінооцтова кислота, 0.2 н розчин,
соляна кислота, 2 н розчин.

У пробірку вміщують 2 краплі амінооцтової кислоти, 2 краплі розчину нітриту натрію і 2 краплі соляної кислоти. При струшуванні вмісту пробірки виділяються бульбашки газу.



амінооцтова кислота

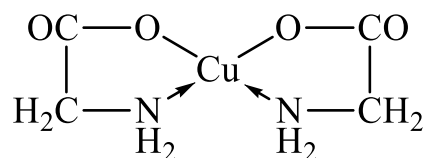
гідроксіоцтова кислота

На цій реакції засноване якісне визначення аміногрупи.

Дослід № 3. Утворення солі міді амінооцтової кислоти

Реактиви та обладнання: амінооцтова кислота, 0,2 н розчин,
оксид купруму,
їдкий натр, 2 н розчин.

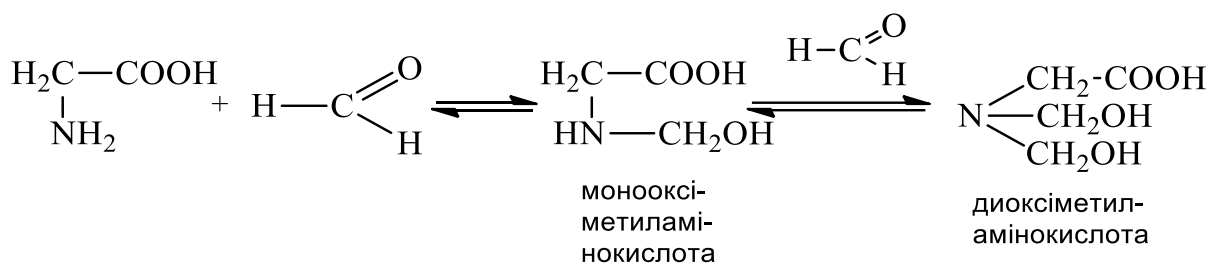
У пробірку вміщують небагато порошку оксиду купруму, 4 краплі розчину амінооцтової кислоти і нагрівають, струшуючи вміст пробірки. До синього розчину, який мав відстоятися, додають 1 краплю розчину їдкого натру. Розчин залишається прозорим, залишок гідрату окису купруму не випадає. Амінокислоти утворюють не звичайну мідяну сіль, а комплексну сполуку:



Дослід № 4. Дія мурашиного альдегіду на амінокислоти

Реактиви та обладнання: амінооцтова кислота, 0,2 н розчин,
формальдегід, 40 %-й розчин,
метиленовий червоний розчин,
їдкий натр, 2 н розчин.

У пробірку вміщують 3 краплі розчину формальдегіду і 1 краплю метилового червоного. За допомогою піпетки приливають розчин лугу до появи жовтого забарвлення. В окрему пробірку вміщують 3 краплі амінооцтової кислоти і додають до неї вміст першої пробірки. Миттєво з'являється червоне забарвлення.



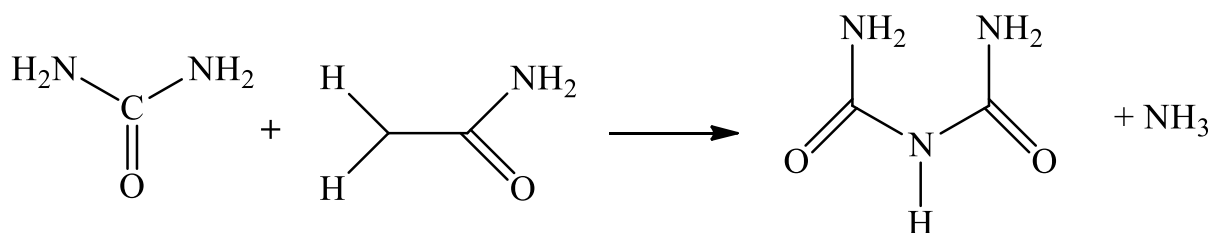
6.10 Лабораторна робота № 10. Розклад сечовини при нагріванні

Реактиви та обладнання: сечовина (амід вугільної кислоти),
 їдкий натр, 2 н розчин,
 сульфат купруму, 0,2 н розчин.

У пробірку вміщують лопаточку сечовини, нагрівають. Сечовина спочатку плавиться, спостерігається частинна возгонка ціанату амонію. Через декілька секунд починається виділення бульбашок газу – аміаку, який можна впізнати за запахом.

Через деякий час виділення бульбашок аміаку припиняється, і реакційна маса твердіє при подальшому нагріванні внаслідок утворення нових речовин – біурету і ціанурової кислоти. Для розділення цих речовин можна використовувати різну розчинність їх у воді. Коли пробірка охолоне, у неї додають 5–6 крапель води і кип'ятять 2–3 хв. При цьому більш легко розчинний біурет перейде до розчину. Обережно зливають розчин біурета в іншу пробірку і додають до нього 2 краплі їдкого натру. При цьому незначна муть ціанурової кислоти зникає. Додають 1 краплю сульфату купруму, з'являється рожево-фіолетове забарвлення комплексної мідяної солі біурета (біуретова реакція).

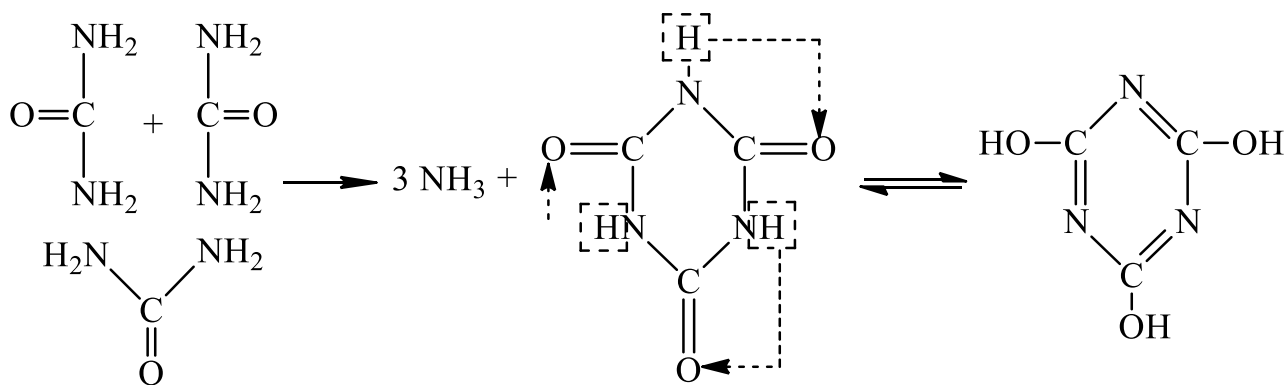
Рівняння реакції:



Біуретова реакція – одна з кольорових реакцій на білок і поліпептиди.

До осаду ціанурової кислоти, що залишився у пробірці, додати 2–3 краплі 2 н розчину аміаку, енергійно струшувати і додати 1 краплю 0,2 н розчину мідяного купоросу. Утворюється фіолетовий осад комплексної мідної солі ціанурової кислоти.

Утворення ціанурової кислоти з трьох молекул сечовини можна представити у такий спосіб:



Ціанурова та ізоціанурова кислота – дві таутомірні форми

7. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

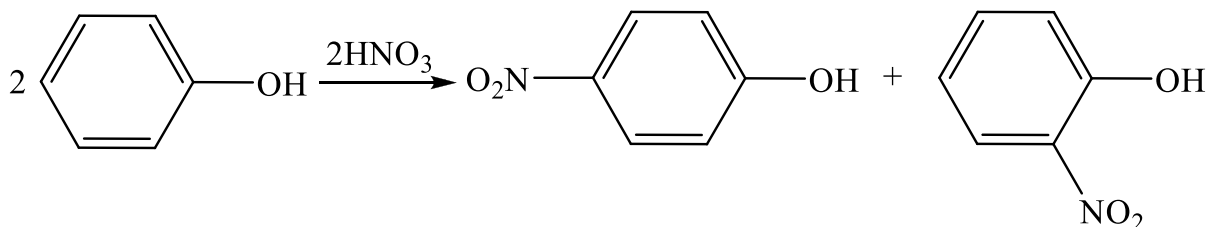
7.1 Зразок оформлення лабораторної роботи

Дата: ЧЧ.ММ.РР.

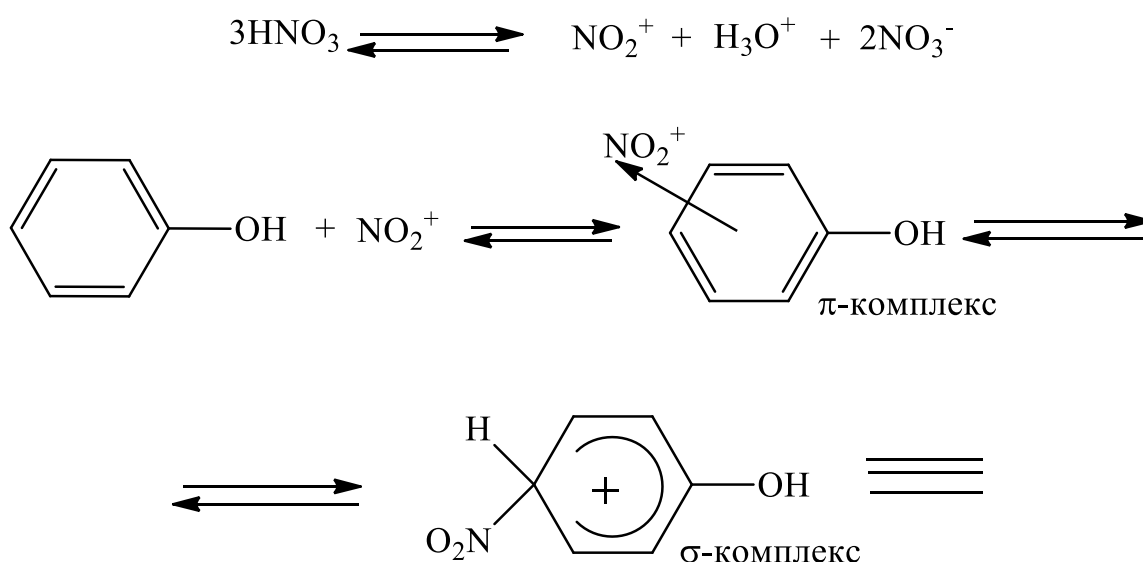
Лабораторна робота № 1

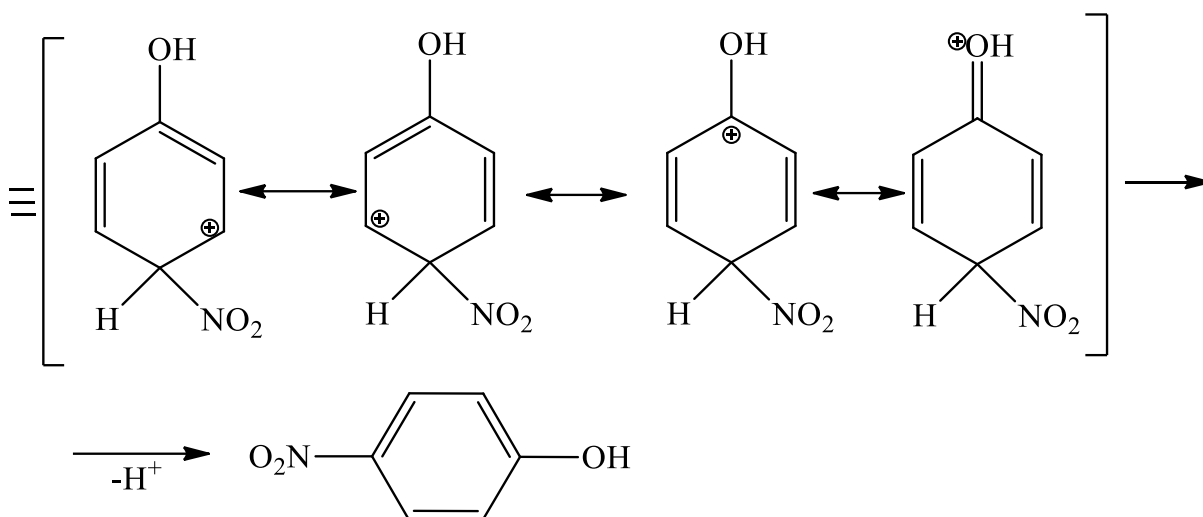
Синтез *o*- та *p*- нітрофенолів [9]

Схема реакції:



Механізм (для *p*-ізомеру)





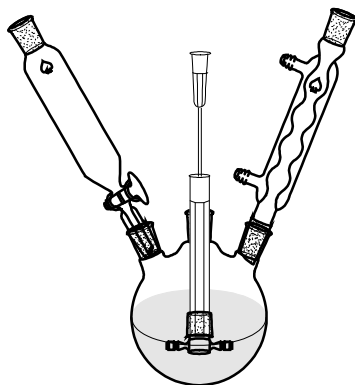
Характеристика вихідних речовин

Назва реактивів та формули	M _r (віднос. мол. мас.)	Константи літ. (т. топ., т. кип., °C)	Концентрація (%) та густина (г/мл) розчину	Кількість речовин, які потрібні за методикою				Надлишок	
				моль	100 % конц. г	даної конц., г	за рівнянням реакції, моль	моль	%
Фенол C ₆ H ₅ OH	94,1	Т. топ. 41	100 % 1,07	0,30	28,2	28,2	1	—	—
Азотна кислота HNO ₃	63,1		20 % 1,12	0,66	41,3	206 (185 мл)	1	0,36	120

ПЛАН ЕКСПЕРИМЕНТУ

1. Зібрати прилад, який складається з тригорлої колби, крапельної воронки та зворотного холодильника:

Схема приладу



2. Приготувати розчини вихідних сполук:

20 % HNO_3 – 92,5 мл;

розчин 14,1 г фенолу в 17,5 мл води;

10 % NaOH – 85 мл;

40 % NaOH – 15 мл;

10 % HCl – 40 мл.

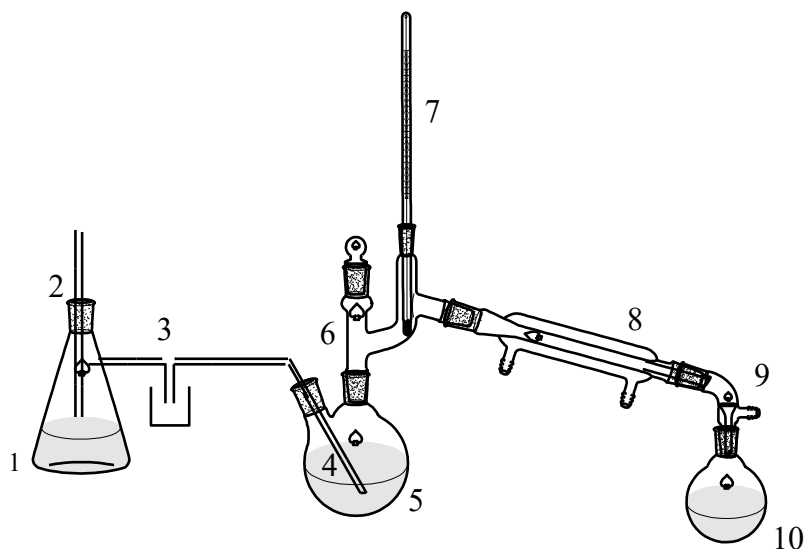
3. Завантажити до колби 92,5 мл 20 % HNO_3 та, охолоджуючи її водою при перемішуванні, ввести краплинами протягом 2 год розчин 14,1 г фенолу в 17,5 мл води. Під час прикапування фенолу реакційна маса набуває темно-бурого кольору (виділяється двооксид азоту).

4. Реакційну масу перемішують ще 1,5 год.

5. Зливають водний розчин кислоти, промивають масло, що залишилось, 2–3 рази водою (декантація). Одержують в'язке темно-коричнєве масло.

6. Збирають прилад для перегонки з водяною парою і відганяють *o*-нітрофенол.

Прилад для перегонки з водяною парою: 1 – пароутворювач, 2 – скляна трубка, 3 – трійник, 4 – скляна трубка, якою надходить пар, 5 – колба перегонна, 6 – насадка Вюрца, 7 – термометр, 8 – холодильник Лібіха, 9 – алонж, 10 – приймач.



o-Нітрофенол, що відганяється, кристалізується у формі холодилика, звідки він виводиться при відключенні охолодження проточною водою.

7. Відфільтровують *o*-нітрофенол на воронці Бюхнера, висушують на повітрі та визначають вихід речовини, її температуру топлення.

o-Нітрофенол має $T_{\text{топл.}}$ 44–45 °С.

8. До кубового залишку в перегонній колбі додають 85 мл 10 %-го розчину NaOH, переносять цю масу в порцелянову чашку та упарюють доти, доки крапля розчину на годинниковому склі не буде закристалізовуватися. Розчин має темно-коричневий колір.

9. Розчин охолоджують, *n*-фенолят натрію, що виділився, відфільтровують на воронці Бюхнера та 2 рази промивають порціями по 7,5 мл 40 %-м розчином NaOH. Коли промивають розчином NaOH, кристалічна маса світлішає.

10. Кристалічну масу розчиняють при нагріванні в 40 мл 10 % HCl, додають 0,25 г активованого вугілля і кип'ятять 2–3 хвилини з подальшою фільтрацією.

11. З охолодженого розчину відфільтровують *n*-нітрофенол, який випав в осад, висушують та визначають вихід речовини, її температуру топлення.

n-Нітрофенол має $T_{\text{топл.}}$ 113–114 °С.

12. Розрахунок теоретичного виходу продукту. З 0,30 моль фенолу утворюється 0,30 моль *o*- чи *n*-нітрофенолу (табл. 1)

$$m_{\text{теор}} = 0,30 \times 139 = 41,7 \text{ г.}$$

Маса *o*-нітрофенолу дорівнює 10,0 г.

$$\eta_{(o-)} = \frac{10,0 \times 100}{41,7} = 24,0 \%$$

Маса *n*-нітрофенолу дорівнює 2,5 г.

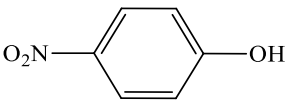
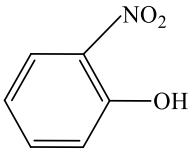
$$\eta_{(n-)} = \frac{2,5 \times 100}{41,7}$$

ЗВІТ ПРО ВИКОНАННЯ СИНТЕЗУ

(написати короткий звіт)

Таблиця 2

Характеристика отриманих сполук

Назва і формула отриманої речовини	M _R	Константи речовини		Вихід			Зовнішній вигляд речовини
		лiт. (T топл., °C)	експер. (T топл., °C)	г	% від теор.	% від зазначеного	
<i>n</i> -нітрофенол 	139	114	113–114	2,5	6,0	100	Безбарвні голки
<i>o</i> -нітрофенол 	139	45	44–45	10,0	24,0	100	Світло-жовті голки

ВИСНОВКИ

Ідентифікацію синтезованих сполук проведено із зовнішніх ознак: форма кристалів, їхній колір, а також визначено температуру топлення. Результати наведено в табл. 2.

З отриманими сполуками проведено якісну реакцію з хлорним залізом, при цьому можна спостерігати червоно-фіолетове забарвлення.

Примітка

Розрахунок виходу речовини від кількості, що позначається в методиці (вихід від зазначеного), проводиться у такий спосіб:

1) за методикою повинно бути отримано 10,0 г *o*-нітрофенолу, в роботі отримано 10,0 г *o*-нітрофенолу, тому вихід *o*-нітрофенолу за методикою:

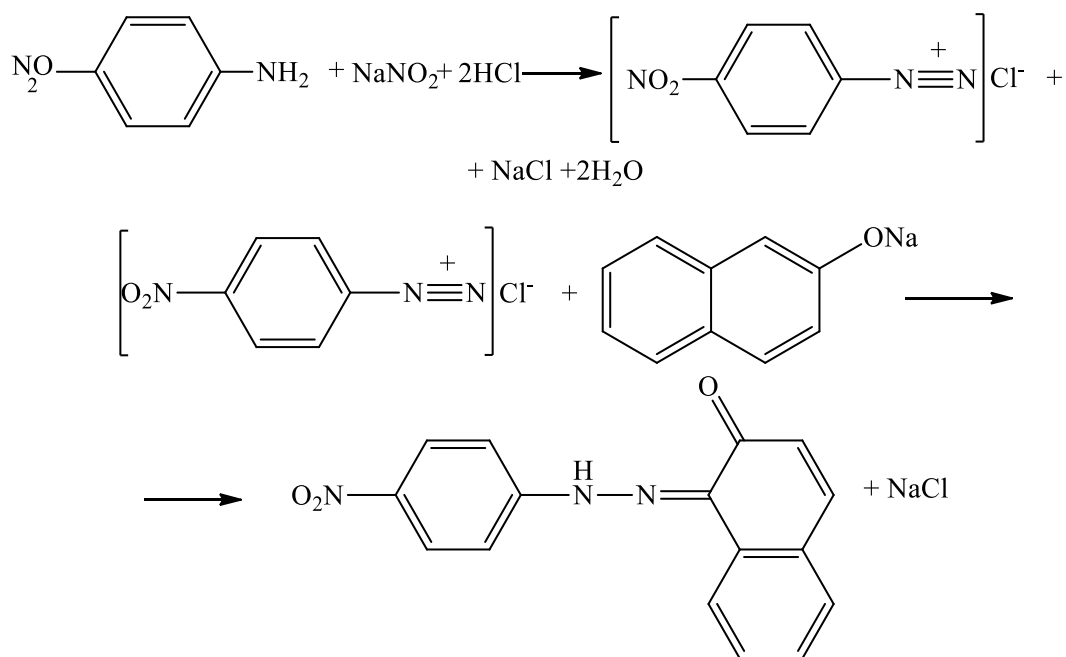
$$\eta_{\text{мет}} = \frac{10,0 \times 100}{10,0} = 100 \%$$

2) за методикою повинно бути отримано 2,5 г *n*-нітрофенолу, в роботі отримано 2,5 г *n*-нітрофенолу, тому:

$$\eta_{\text{мет}} = \frac{2,5 \times 100}{2,5} = 100 \%$$

Вихід речовини від кількості, позначеної в методиці, може бути вищим або нижчим, залежно від точності й охайності експериментатора.

7.2 Лабораторна робота № 1. *n*-Нітроаніліновий червоний [10]



Реактиви: *n*-нітроанілін – 1 г, β -нафтол – 1 г,
нітрит натрію – 0,6 г, ацетат натрію – 2 г,
соляна кислота – 6 М р-н, гідроксид натрію – 8 М р-н,
хлорид натрію (20 %-й р-н).

П е р е б і г р о б о т и

У склянці місткістю 100 мл розчиняють 1 г *n*-нітроаніліну в 9 мл гарячої води, що містить 1,6 мл 6 М розчину соляної кислоти. Розчин охолоджують і додають ще 1,4 мл 6 М розчину соляної кислоти і 5–10 мл води. Склянку поміщають у баню з льодом і за 0 °С проводять діазотування, додаючи краплинами при перемішуванні розчин 0,6 г нітрату натрію в 4 мл води. Якщо випаде осад, то потрібно додати 6 М соляної

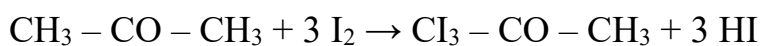
кислоти до повного його розчинення. Закінчення реакції діазотування встановлюють за допомогою йодкrohrмального паперу.

У реакційну суміш через 30 хв додають розчин 2 г ацетату натрію в 7 мл води. Якщо необхідно, розчин фільтрують.

У склянці місткістю 100 мл готують розчин 1 г β -нафтолу в 4 мл 8 М розчину гідроксиду натрію. Потім додають 60 мл гарячої води. Отриманий розчин охолоджують і при перемішуванні вносять у приготований раніше розчин солі фенілдіазонію. Отриману суміш витримують 30 хв. Осад відфільтровують, промивають 20 %-м розчином хлориду натрію, холодною водою і сушать на повітрі.

Вихід – 2 г.

7.3 Лабораторна робота № 2. Синтез йодоформу [11, 12]



Реактиви: ацетон – 4 г (5 мл), йод – 2 г,
йодид калію – 4 г, гідроксид натрію 10 %.

Посуд: хімічна склянка на 150 мл – 2.

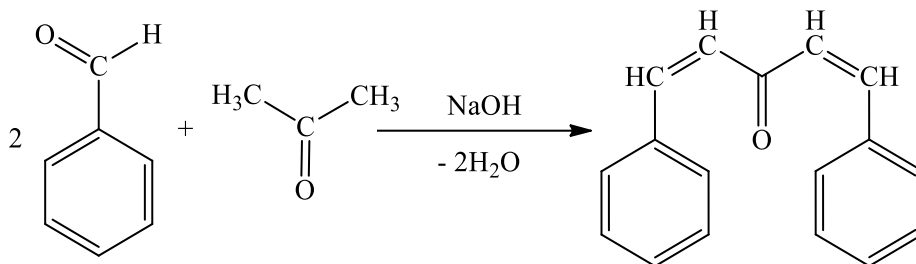
Обладнання: магнітна мішалка – 1.

П е р е б і г р о б о т и

У склянку поміщають 4 г йодиду калію, доливають 7,5 мл дистильованої води і після розчинення солі додають 2 г йоду. До отриманого розчину доливають 17,5 мл води. Потім в реакційну масу вводять 5 мл ацетону і при перемішуванні по краплях додають 10 % розчин гідроксиду натрію до зникнення червонуватого забарвлення розчину (приблизно 4,5 мл). Йодоформ, який при цьому випадає у вигляді жовтого кристалічного осаду, через 30 хв відфільтровують через складчастий фільтр, промивають невеликою кількістю води і висушують на повітрі. Якщо розглянути суспензію кристалів йодоформу під мікроскопом, вони мають форму правильних шестикутників або зірочок.

Вихід 0,93 г (90 % від теоретичного). Температура топлення – 190 °С.

7.4 Лабораторна робота № 3. Дибензальацетон [13]



Реактиви: бензальдегід – 1,9 мл, ацетон – 0,7 мл,
NaOH – 1,9 г, етиловий спирт – 15 мл.

Посуд: хімічна склянка на 100 мл – 2, воронка Бюхнера – 1,
колба Бунзена – 1.

Обладнання: магнітна мішалка – 1, термометр – 1.

П е р е б і г р о б о т и



У склянку на 100 мл, яка обладнана магнітною мішалкою і термометром, налити охолоджений до кімнатної температури розчин 1,9 г гідроксиду натрію в 18,75 мл води та 15 мл етилового спирту. Реакцію проводять за 20–25 °С. Якщо температура буде нижчою, то продукт випадає у вигляді масла.

При постійному перемішуванні приливають половину об'єму суміші, яка складається з 1,9 мл бензальдегіду та 0,7 мл ацетону. Через 12–15 хв, коли реакційна маса починає мутніти, приливають залишок розчину. Температура не повинна підійматися вище 30 °С.

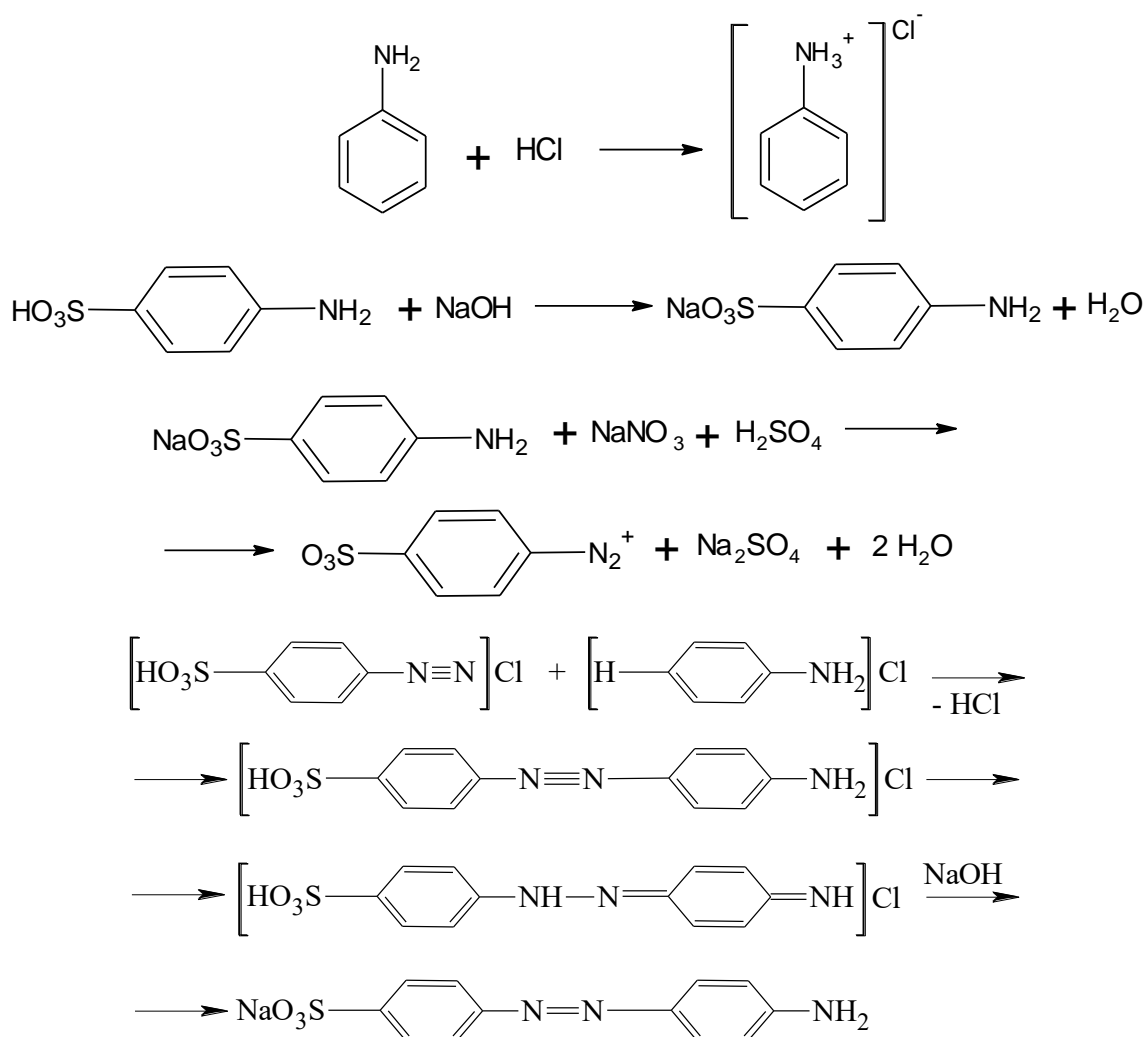
Склянку, в якій була суміш, промивають етиловим спиртом і виливають у реакційну масу. Суміш перемішують 30 хв.



Кашоподібний осад відфільтровують на воронці Бюхнера, промивають водою та сушать.

Вихід 1,75 г. Температура топлення = 112 °С.

7.5 Лабораторна робота № 4. Синтез азобарвника 4-аміно-4'-сульфоазобензолу



Реактиви: сульфанілова кислота – 5,25 г, анілін – 3 г,
азотистокий натрій – 2 г, їдкий натр,
сірчана кислота, соляна кислота.

Посуд: хімічна склянка на 100 мл – 2, воронка Бюхнера – 1,
колба Бунзена – 1.

Обладнання: магнітна мішалка – 1, термометр – 1,
кристалізатор – 1, електроплитка – 1,

П е р е б і г р о б о т и

Розчиняють 1 г їдкого натру в 12,5 мл води і при нагріванні в отриманий розчин вносять сульфанілову кислоту. Після розчинення всієї кислоти рідина повинна мати лужну реакцію (за лакмусом).

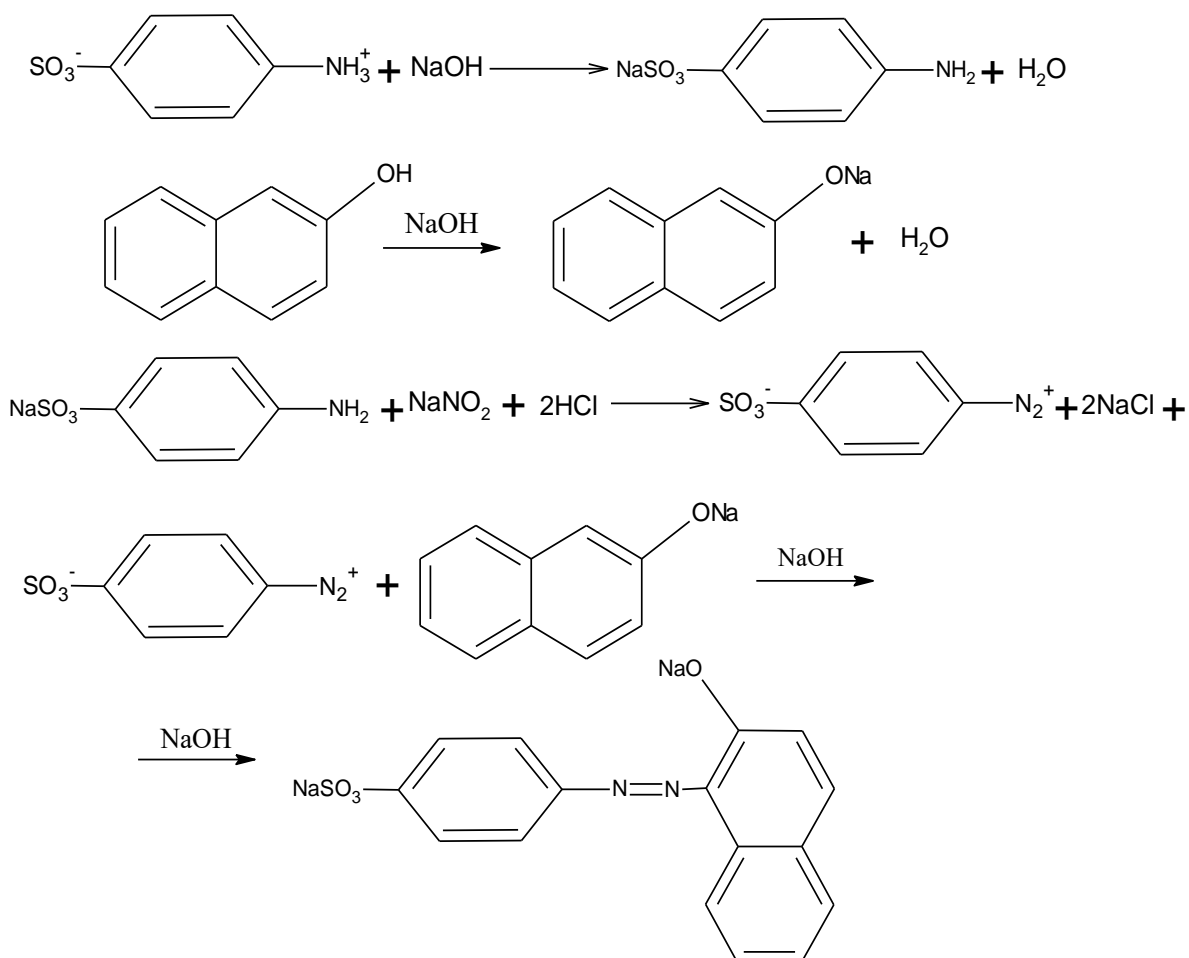
До отриманого розчину додають азотистокислій натрій, охолоджують до 10 °С і доливають його при перемішуванні до суміші 3 мл концентрованої сірчаної кислоти, 20 мл води і 25 г дрібного льоду.

Отриману діазобензолсульфо кислоту поєднують з диметиланіліном у такий спосіб: розчиняють свіжоперегнаний диметиланілін в 5 мл 1 н соляної кислоти (2,25 мл 2 н кислоти + 2,25 мл води), охолоджують льодом і до отриманого розчину доливають розчин діазобензолсульфо кислоти.

До суміші додають до ясно лужної реакції розчин 2 г їдкого натру в 20 мл води. Через кілька годин, натрієву сіль барвника, яка виділилася у вигляді красивих оранжево-червоних листочків, відфільтровують на воронці Бюхнера і перекристалізують з невеликої кількості води.

Вихід близько 7 г.

7.6 Лабораторна робота № 5. Синтез барвника β-нафтолоранж [14]



<i>Реактиви:</i>	сульфанілова кислота – 0,5 г,	нітрит натрію – 0,25 г,
	кислота хлороводнева – 5 мл,	β-нафтол – 0,4 г,
	гідроксид натрію – 9 мл.	
<i>Посуд:</i>	хімічна склянка на 100 мл – 2,	воронка Бюхнера – 1,
	колба Бунзена – 1.	
<i>Обладнання:</i>	магнітна мішалка – 1,	термометр – 1,
	кристалізатор – 1,	електроплитка – 1.

П е р е б і г р о б о т и

У низькій склянці на 100 мл розчиняють при перемішуванні без нагрівання 0,5 г сульфанілової кислоти у 2,5 мл 2 Н розчину гідроксиду натрію та 5 мл дистильованої води.

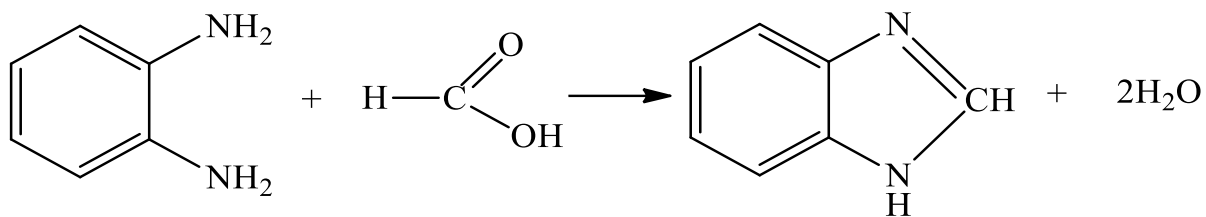
Отримують розчин сульфанілату натрію, він повинен мати лужну реакцію за лакмусом, склянку з ним вміщують у крижану баню. Також готують розчин 0,25 г нітриту натрію у 5 мл води та приливають його до реакційної склянки. Підготовляють розчин 5 мл 2 Н соляної кислоти, охолодженої у крижаній бані. Обидва розчини охолоджують до 10 °С та приливають розчин кислоти у реакційну склянку, при цьому суміш набуває світло-жовтого, блілого кольору. Отримують розчин *n*-сульфо-бензолдіазоній хлориду.

Готують розчин 0,4 г бета-нафтолу у 6,5 мл 2 Н розчину гідроксиду натрію, охолоджують у крижаній бані до 10 °С та приливають до реакційної склянки. Суміш негайно набуває темного, червоно-жовтого кольору. Перемішують на магнітній мішалці при охолодженні 30 хв та засипають 6 г хлориду натрію.

Суміш залишають на ніч для висалювання барвника. Суміш відфільтровують на воронці Бюхнера під вакуумом, промивають розсолем на фільтрі, сушать на повітрі.

Вихід 0,94 г (94 % від теорії).

7.7 Лабораторна робота № 6. Бензімідазол



Реактиви: 40 % мурашина кислота – 3,5 мл, *o*-фенілендіамін – 1,8 г,
10 %-ний розчин гідроксиду натрію, вугілля активоване.

Посуд: круглодонна колба на 50–100 мл – 1, штатив і дві лапки,
зворотний холодильник – 1, воронка Бюхнера – 1,
водяна баня (з підігрівом) – 1, колба Бунзена – 1,
паперові фільтри, склянка хімічна – 1,
конус на 250 мл.

П е р е б і г р о б о т и

У круглодонну колбу об'ємом 100 мл, оснащену зворотним холодильником та закріплену у штативі, поміщають 1,8 г *o*-фенілендіаміну і додають 3,5 мл 40 %-вої мурашиної кислоти.

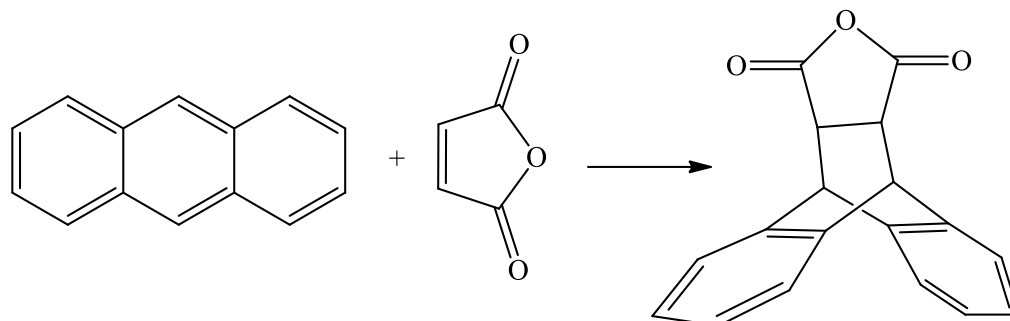
Суміш нагрівають на киплячій водяній бані протягом 30 хв. Вміст колби виливають у склянку на 100 мл для охолодження до кімнатної температури. Потім в охолоджений розчин повільно доливають при постійному перемішуванні 10 %-вий розчин гідроксиду натрію, поки суміш не стане трохи лужною на лакмус. Отриманий осад відфільтровують на воронці Бюхнера і сушать у сушильній шафі за температури 70 °С. Для очищення продукт перекристалізують з води з активованим вугіллям. Після очищення фільтрат охолоджують і відфільтровують на воронці Бюхнера кристали продукту. Безбарвний продукт (бензімідазол) сушать за 100 °С.

Вихід – 1,3 г (66 % від теоретичного).

Температура топлення – 172–173 °С.

7.8 Лабораторна робота № 7. Аддукт антрацену з малеїновим ангідридом [15]

(ангідрид 2,3,5,6-добензобіцкло-(2,2,2)-октадієн-2,5-дикарбонової-7,8 кислоти)



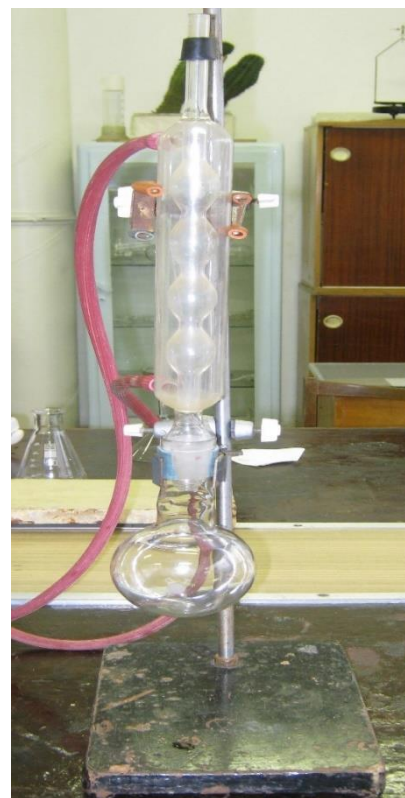
Реактиви: Антрацен – 1 г, Бензол – 10 мл,
малеїновий ангідрид – 1 г.

Посуд: круглодонна колба на 50 мл – 1, воронка Бюхнера – 1,
зворотний холодильник – 1, колба Бунзена – 1,
паперові фільтри, хімічна склянка – 1.

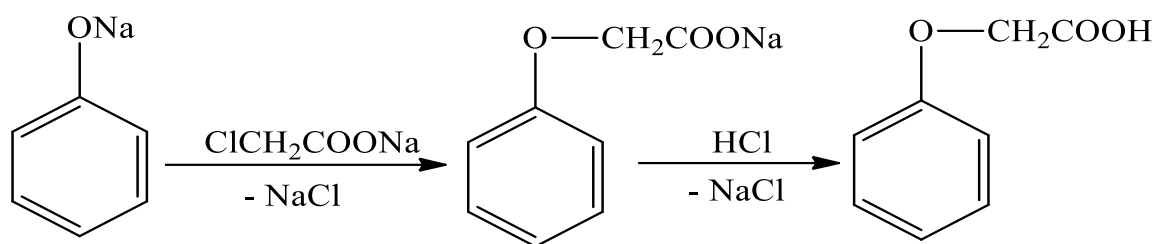
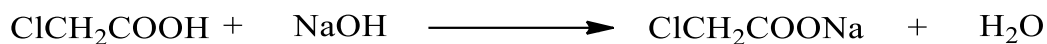
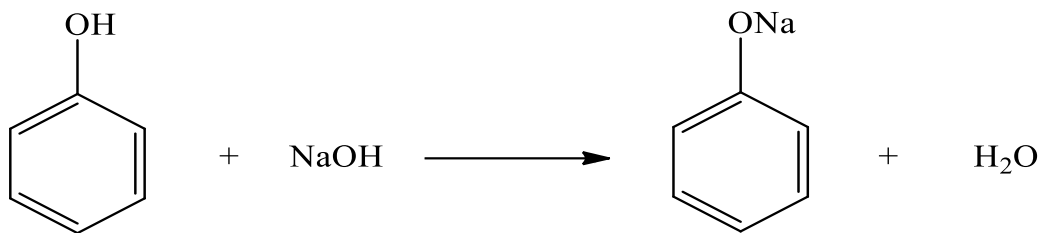
П е р е б і г р о б о т и

У круглодонну колбу об'ємом 50 мл, обладнану зворотним холодильником, поміщують 1 г антрацену, 1 г малеїнового ангідриду та 10 мл бензолу. Отриману суміш нагрівають за температури кипіння протягом 3 годин. Після охолодження аддукт, що випав, відфільтровують та перекристалізують із ксилолу.

Вихід – 1,6 г. Температура топлення – 258–259 °С.



7.9 Лабораторна робота № 8. Феноксиоцтова кислота



Реактиви: 33 %-вий розчин гідроксиду натрію – 20 мл,
50 %-вий розчин монохлор-оцтової кислоти – 15 мл,
фенол – 3 г,
хлоридна кислота.

Посуд: круглодонна колба на 100 мл – 1,
зворотний холодильник – 1,
воронка Бюхнера – 1,
хімічна склянка – 1,
водяна баня (з підігрівом) – 1,
паперові фільтри.



Перебіг роботи

У круглодонній колбі об'ємом 100 мл розчиняють 3 г фенолу в 20 мл 33 %-го розчину NaOH і додають 15 мл 50 %-го розчину монохлороцтової кислоти. Колбу обладнують зворотним холодильником і нагрівають на киплячій водянній бані протягом 1,5 год. Реакційну

масу виливають в склянку об'ємом 100 мл та охолоджують в бані з льодом. На воронці Бюхнера відфільтровують кристали натрієвої солі феноксиоцтової кислоти. Сіль розчиняють в мінімальній кількості води і додають конц. HCl до кислої реакції за універсальним індикатором (рН = 2). Відфільтровують на воронці Бюхнера кристали феноксиоцтової кислоти, що випали в осад після охолодження здобутої суміші, та промивають їх на фільтрі льодовою водою.

Вихід 3,5 г, температура топлення 91 °С.

8. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПЛУК

8.1 Алкани

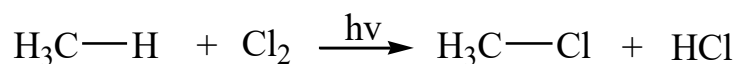
Загальна формула – C_nH_{2n+2} .

Характерні реакції заміщення, відщеплення, перегрупування.

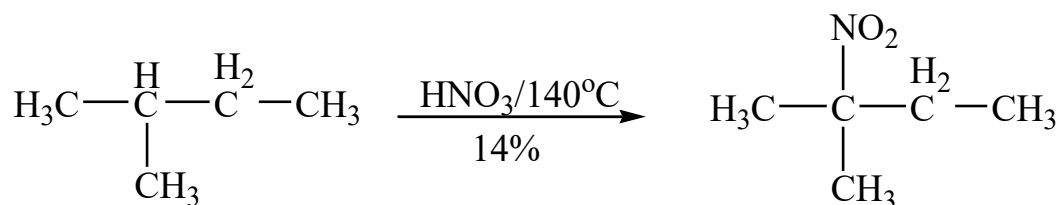
1. Дегідрування



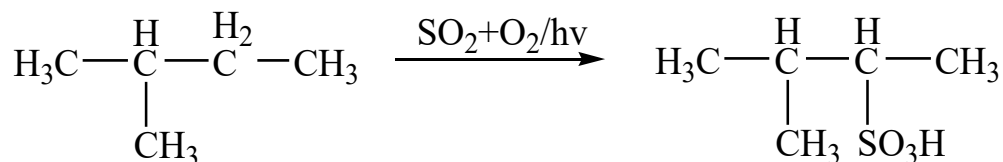
2. Галогенування



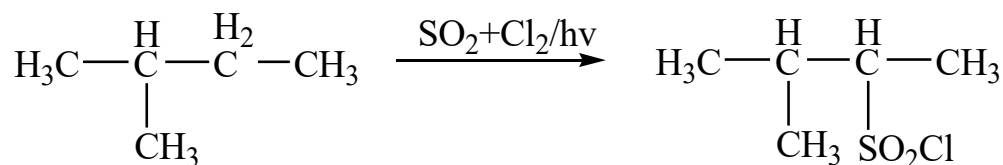
3. Нітрування (реакція Коновалова)



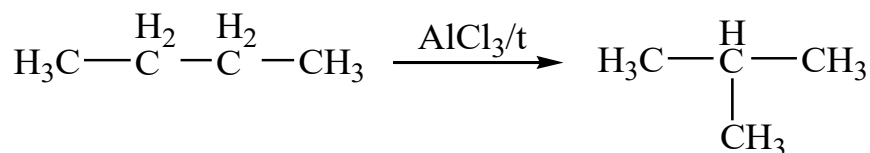
4. Сульфоокислення



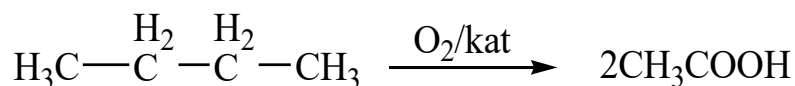
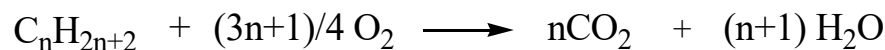
5. Сульfoxлорування



6. Перегрупування (ізомеризація)



7. Окислення киснем

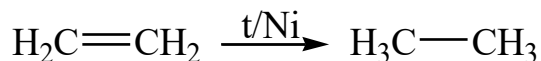


8.2 Алкени

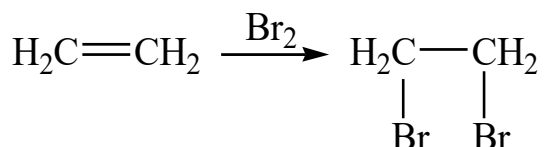
Загальна формула – C_nH_{2n} .

Характерні реакції приєднання, полімеризації.

1. Гідрування

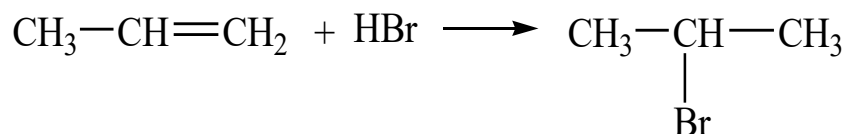


2. Галогенування

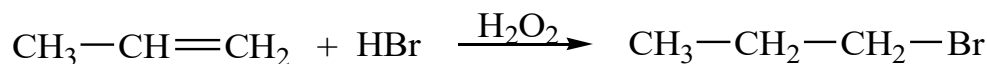


(знебарвлення бромної води – якісна реакція)

3. Гідрогалогенування

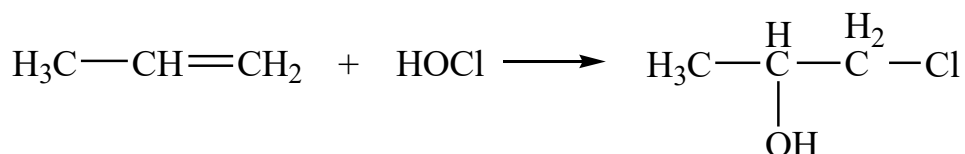


(приєднання здійснюється за правилом Марковникова, коли атом гідрогену приєднується до більш гідрованого атома карбону).

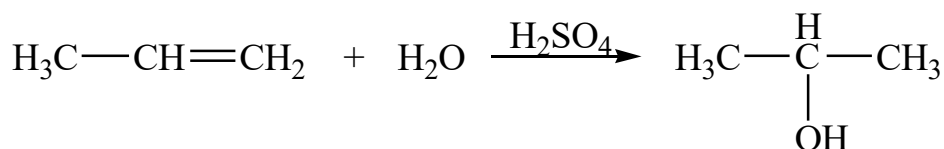


(приєднання проти правила Марковникова – ефект Караша).

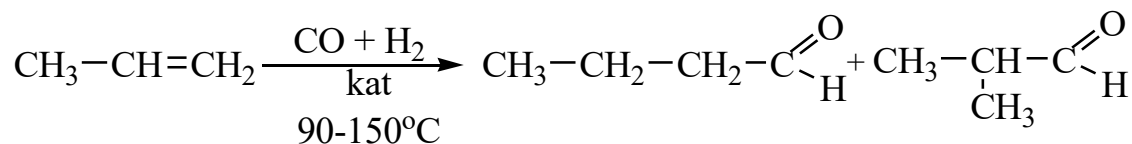
4. Гіпогалогенування



5. Гідратація

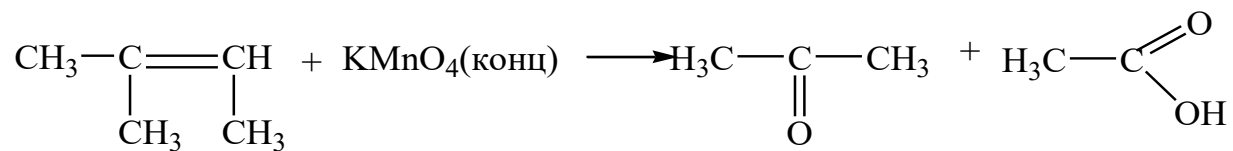
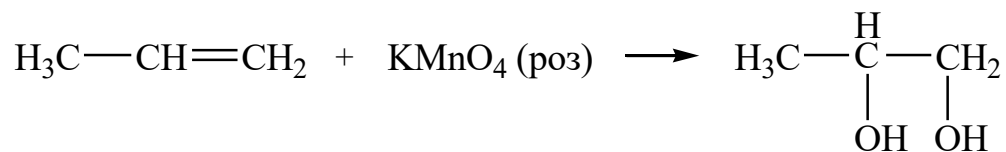


6. Оксосинтез

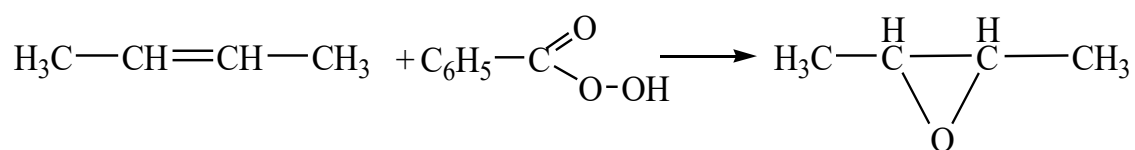


7. Окислення

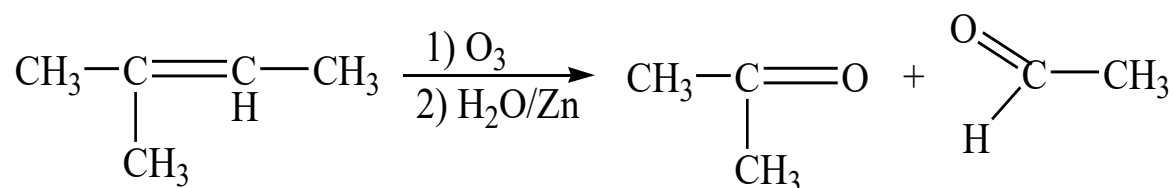
а) KMnO_4



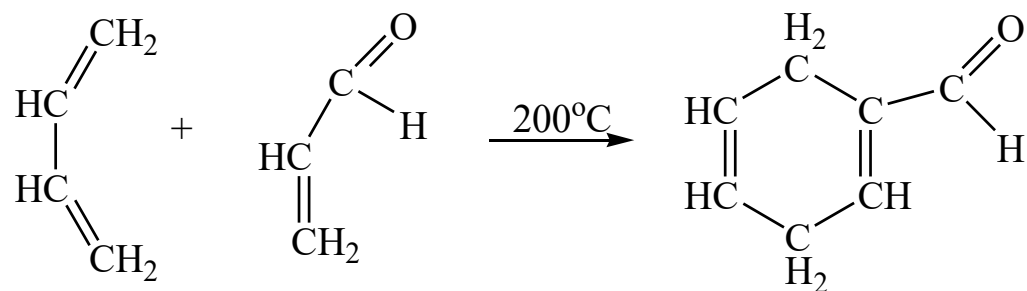
б) пероксікислотами або O_2 / Ag (реакція Прилежаєва)



в) озонування



8. Циклоприєднання (реакція Дільса-Альдера)

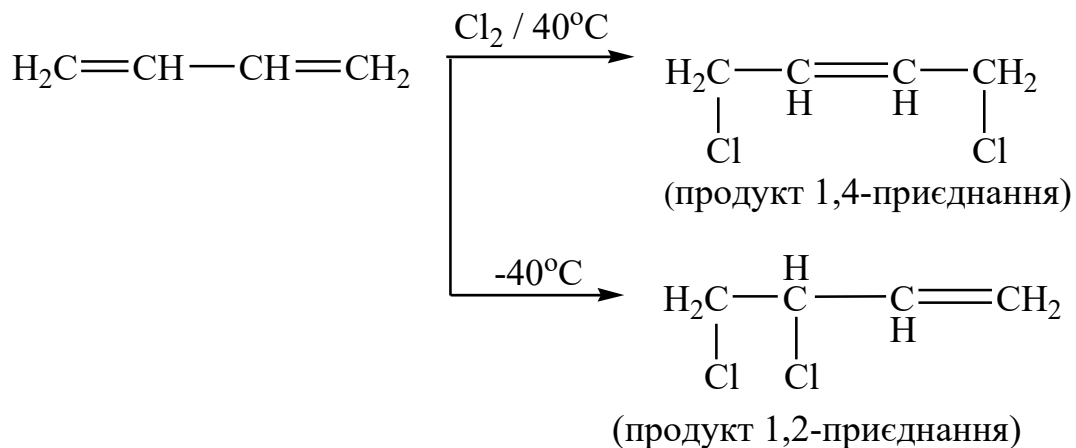


8.3 Алкадієни

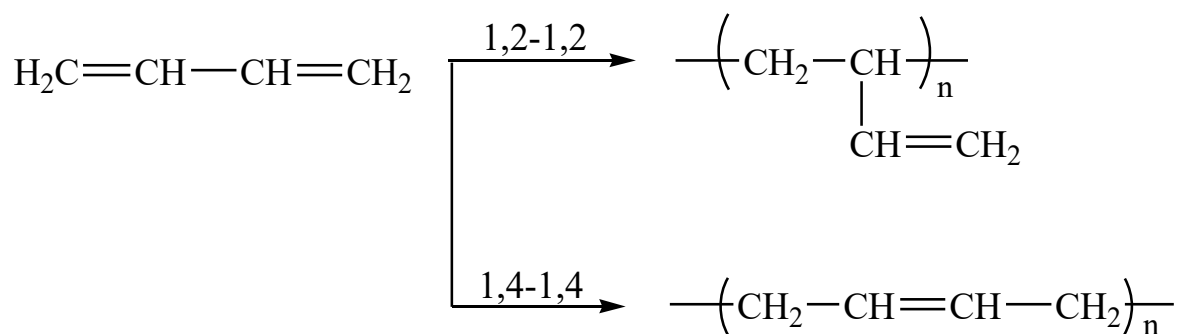
Загальна формула – C_nH_{2n-2} .

Характерні реакції приєднання, полімеризації.

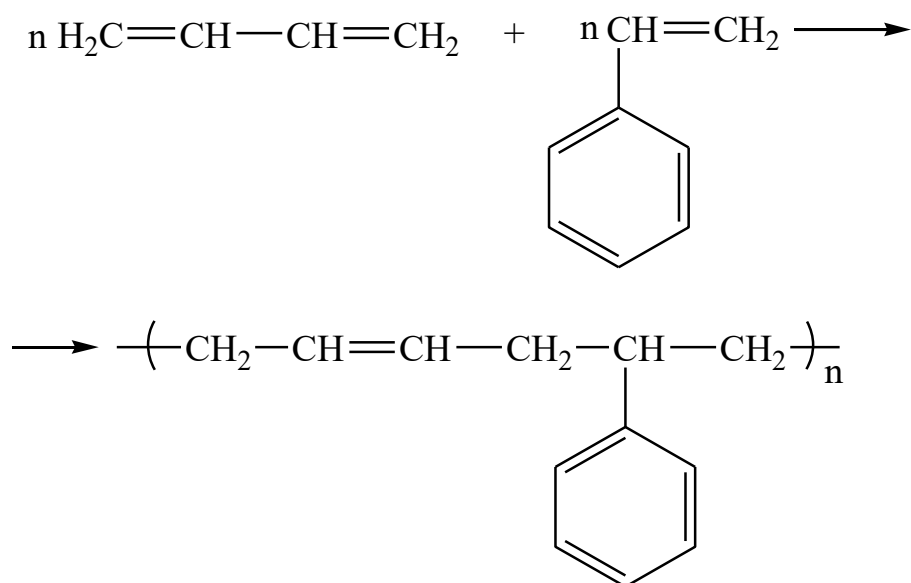
1. Галогенування



2. Полімеризація



3. Сополімеризація

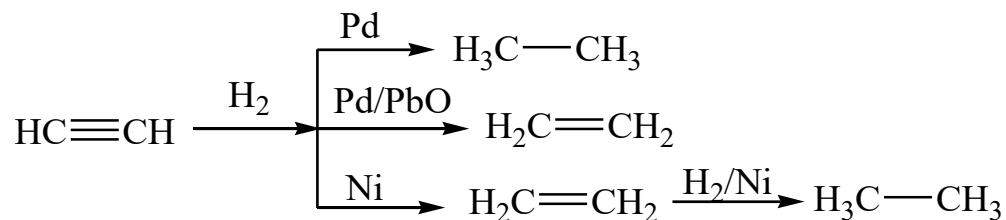


8.4 Алкіни

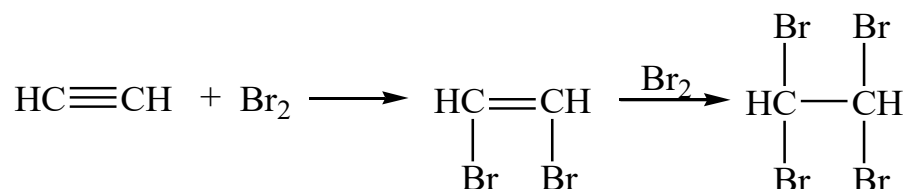
Загальна формула – C_nH_{2n-2} .

Характерні реакції приєднання, олігомеризації, заміщення гідрогена за потрійного зв'язку.

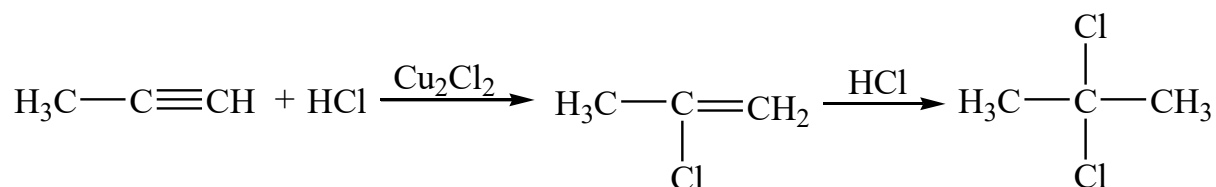
1. Гідрування



2. Галогенування

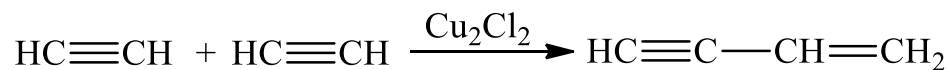


3. Гідрогалогенування

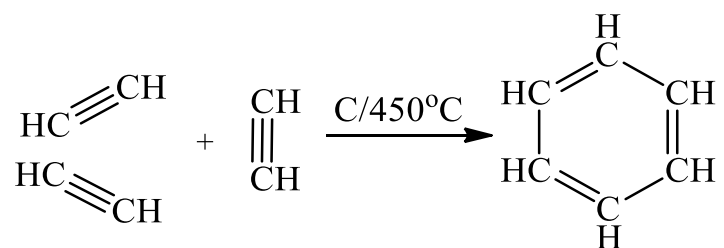


4. Реакції олігомеризації

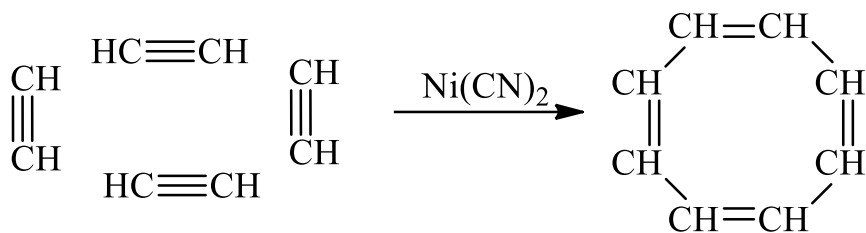
а) димеризація



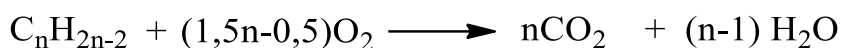
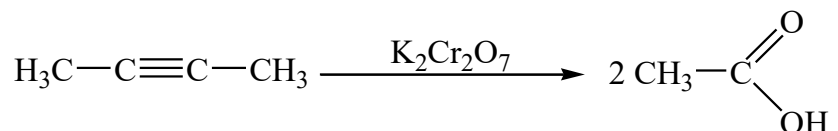
б) тримеризація



в) тетрамеризація



5. Окислення



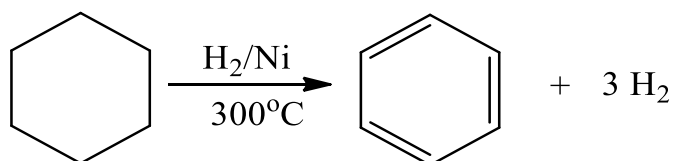
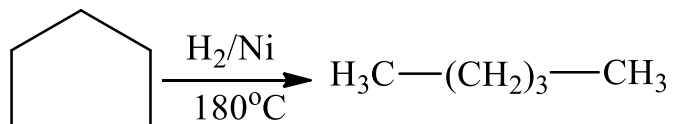
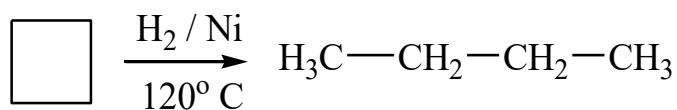
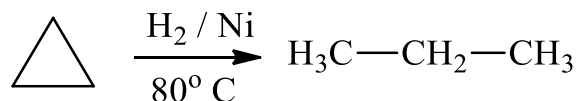
8.5 Циклічні вуглеводні

Загальна формула C_nH_{2n} – циклоалкани; $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ – циклоалкени;

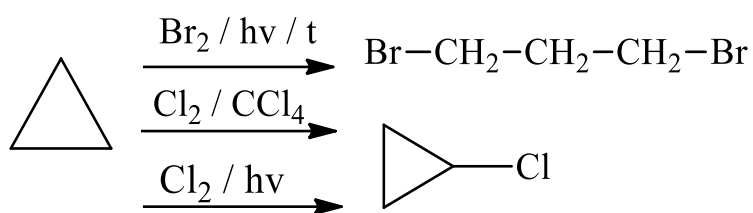
$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ – циклоалкадієни.

Характерні реакції заміщення, для малих циклів та циклоалкенів і циклоалкадієнів – приєднання.

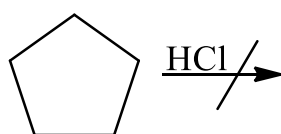
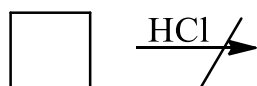
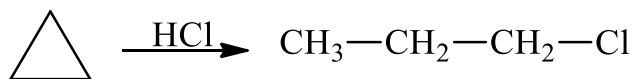
1. Гідрювання



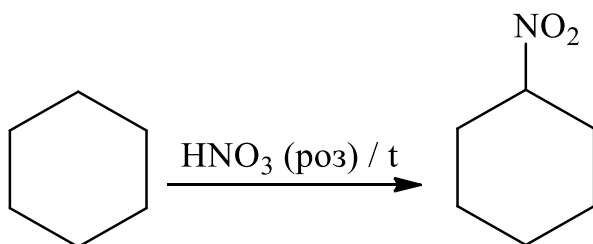
2. Галогенування



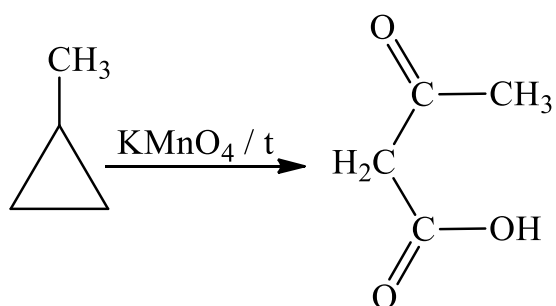
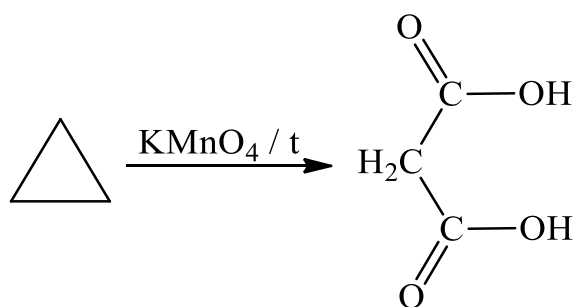
3. Гідрогалогенування



4. Нітрування

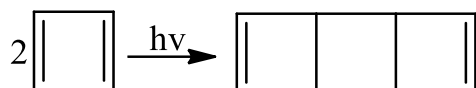


5. Окислення



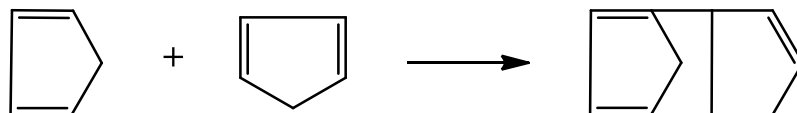
Специфічними реакціями ненасичених циклів є:

1. Димеризація

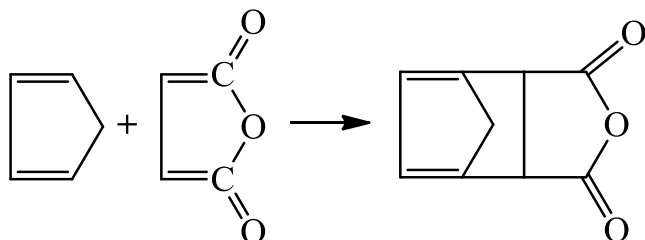


2. Дієновий синтез

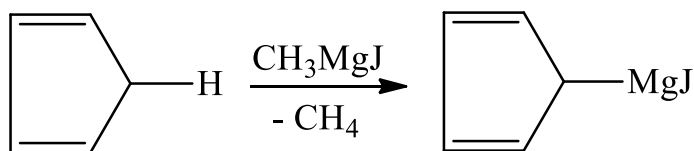
а) димеризація



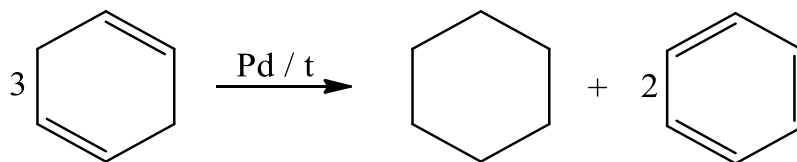
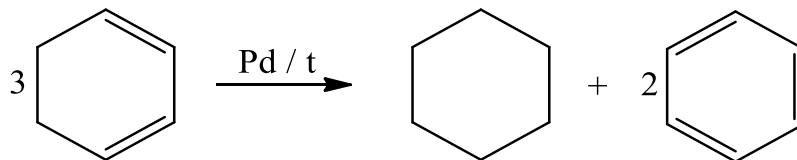
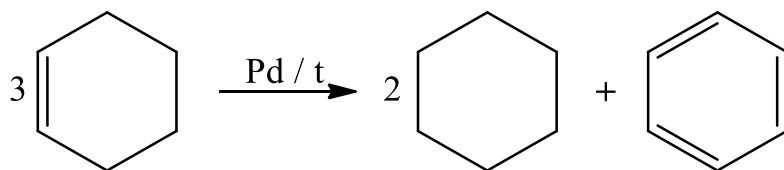
б) з малеїновим ангідридом



3. Кислотні властивості



4. «Необоротний» каталіз Зелінського

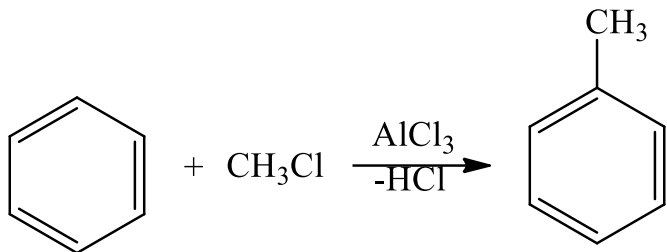


8.6 Арени

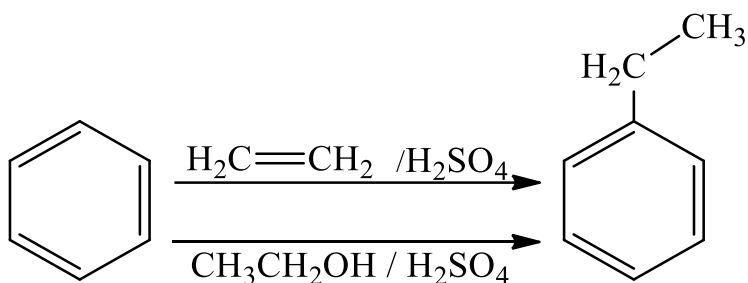
Загальна формула – C_nH_{2n-6} .

Характерні реакції заміщення.

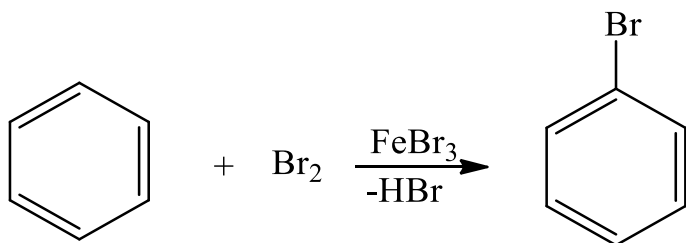
1. Алкілювання за Фріделем–Крафтсом



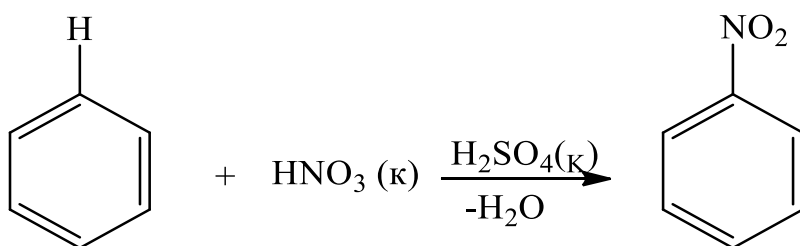
2. Алкілювання алкенами та спиртами



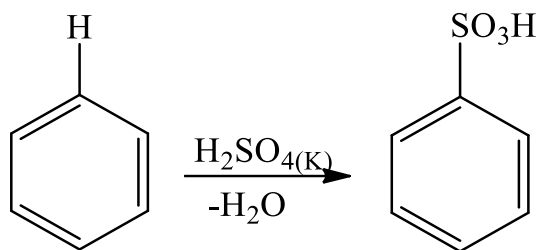
3. Галогенування



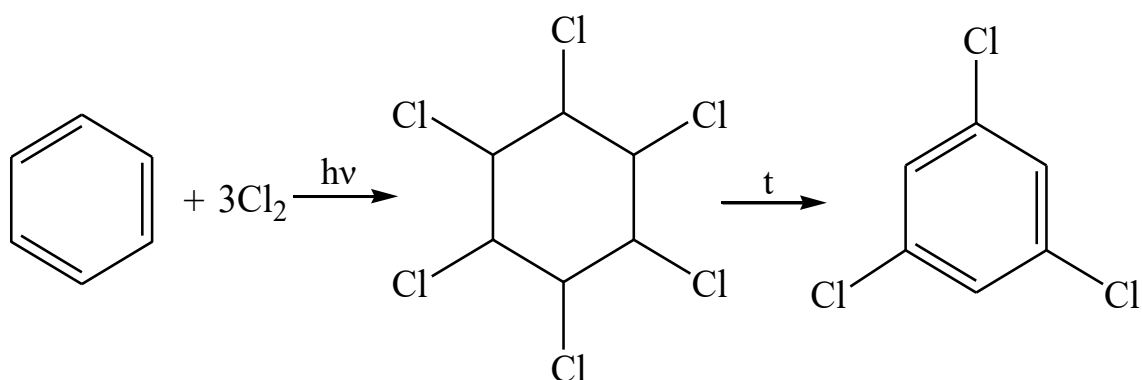
4. Нітрування



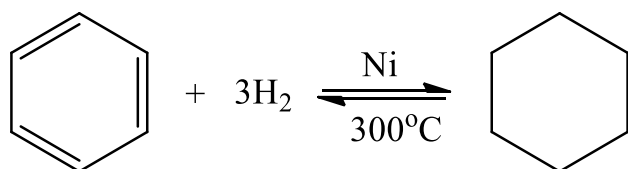
5. Сульфування



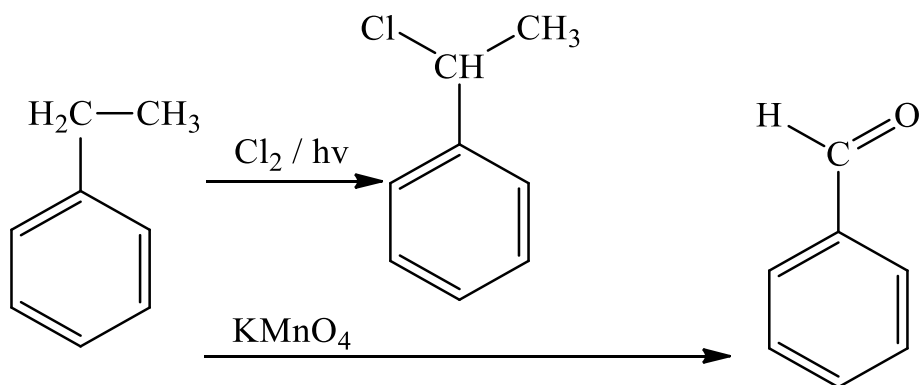
6. Галогенування



7. Гідрування



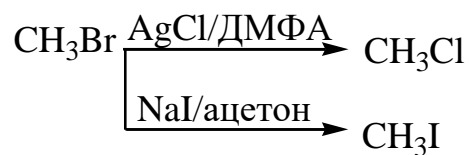
8. Реакції в бічний ланцюг



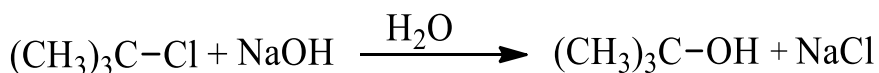
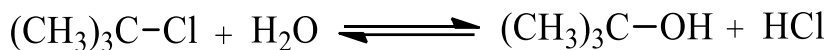
8.7 Галогенпохідні вуглеводнів

Характерні реакції заміщення, відщеплення.

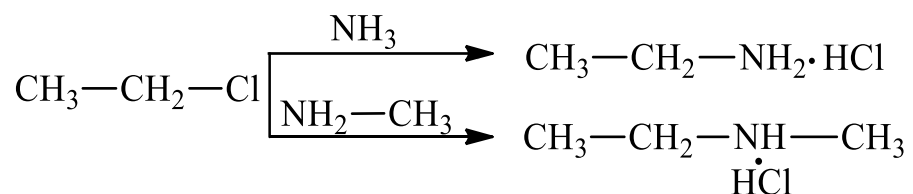
1. Галогенування



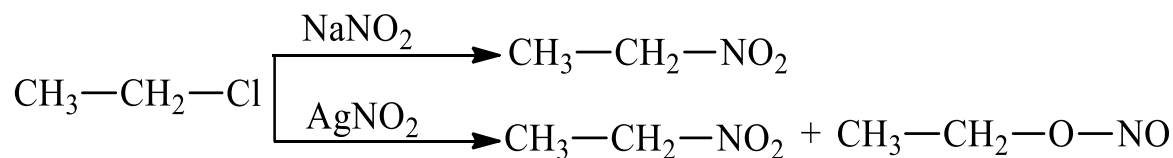
2. Гідроліз



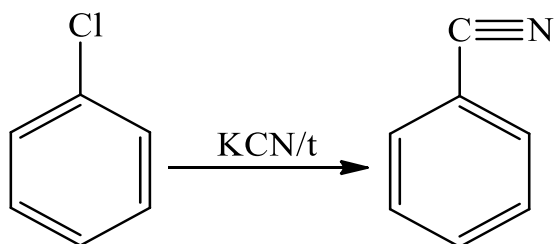
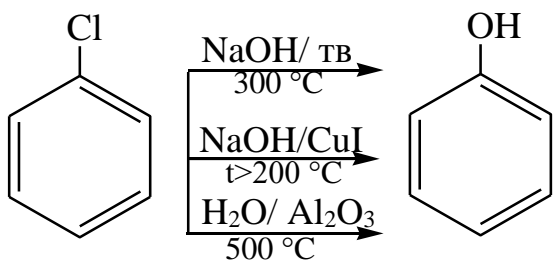
3. З аміаком чи амінами



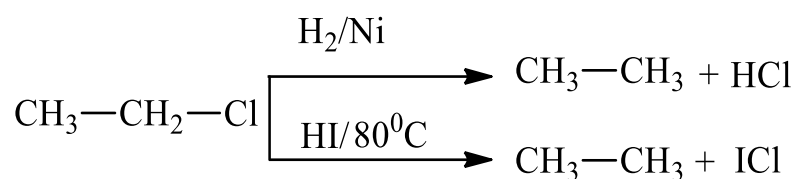
4. Утворення нітросполук



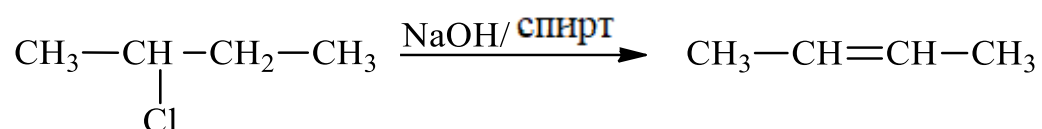
5. Нуклеофільне заміщення в ароматичному ядрі:



6. Відновлення галогенпохідних:



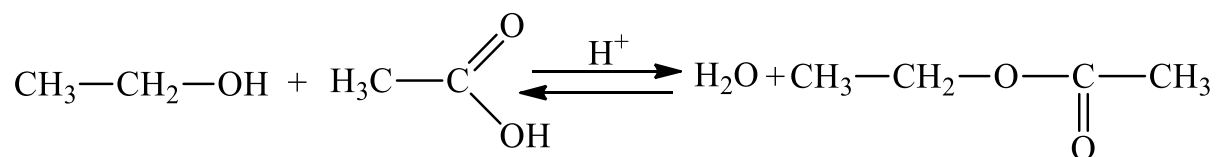
7. Реакція дегідрогалогенування



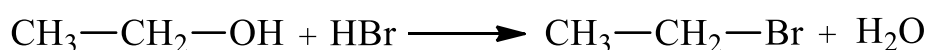
8.8 Спирти та феноли

Виявляють кислотні, основні, нуклеофільні властивості, спирти здатні до реакцій відщеплення, для фенолів характерні реакції заміщення в бензольний цикл.

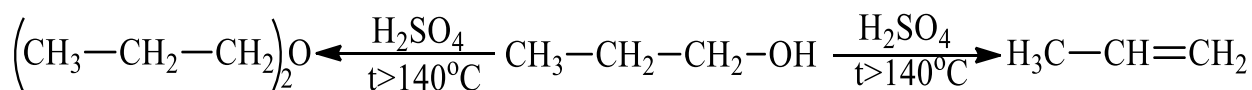
1. Реакція естерифікації



2. Галогенування



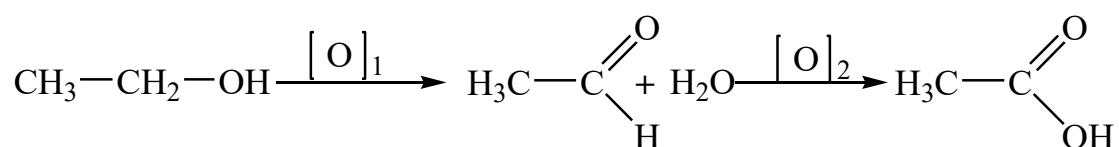
3. Дегідратація



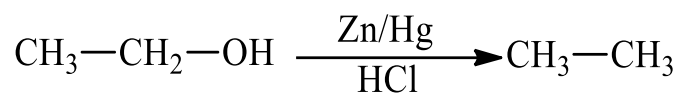
4. Окислення

[O]₁ – O₂/Cu, CuO;

[O]₂ – KMnO₄, K₂Cr₂O₇/H₂SO₄, Ag(NH₃)₂OH

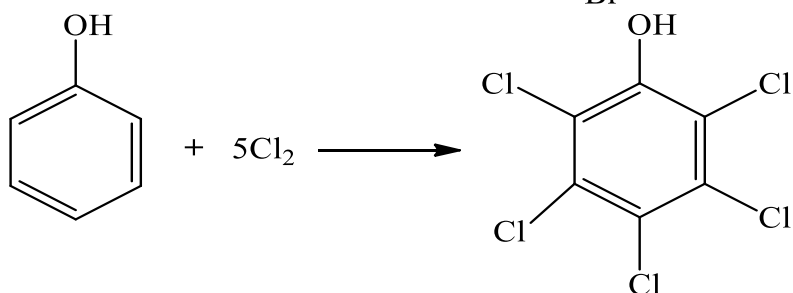
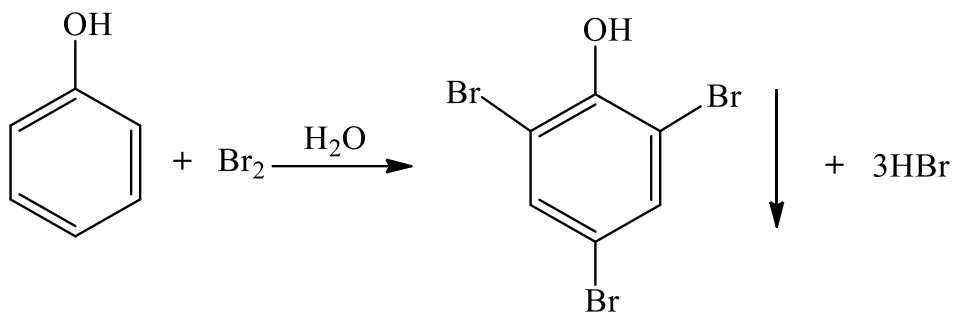


5. Відновлення

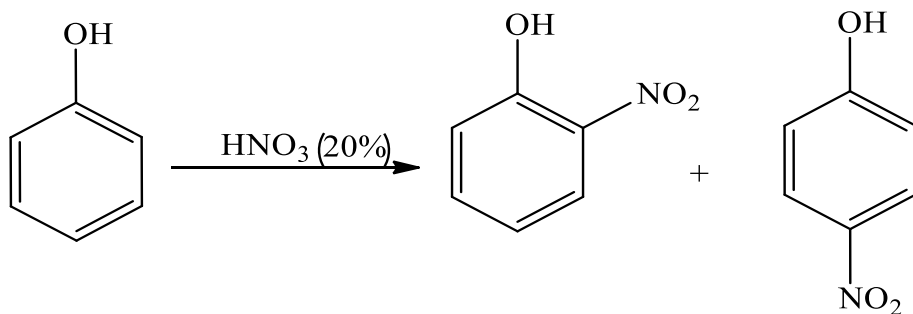


6. Специфічні реакції фенолів

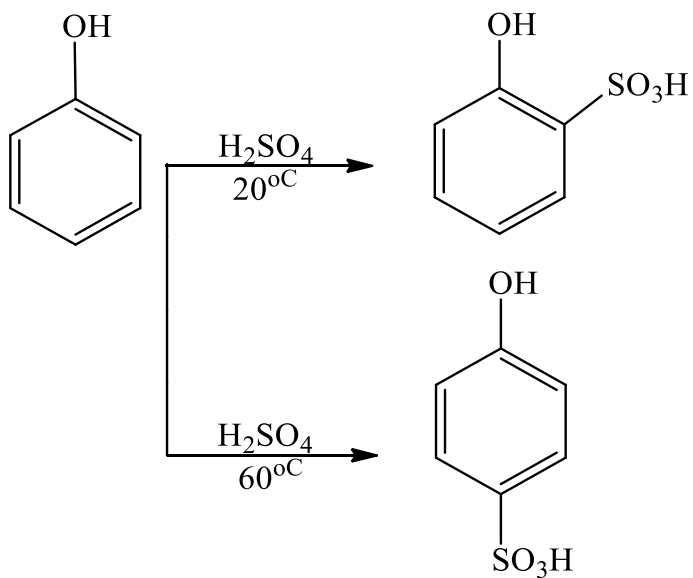
а) галогенування



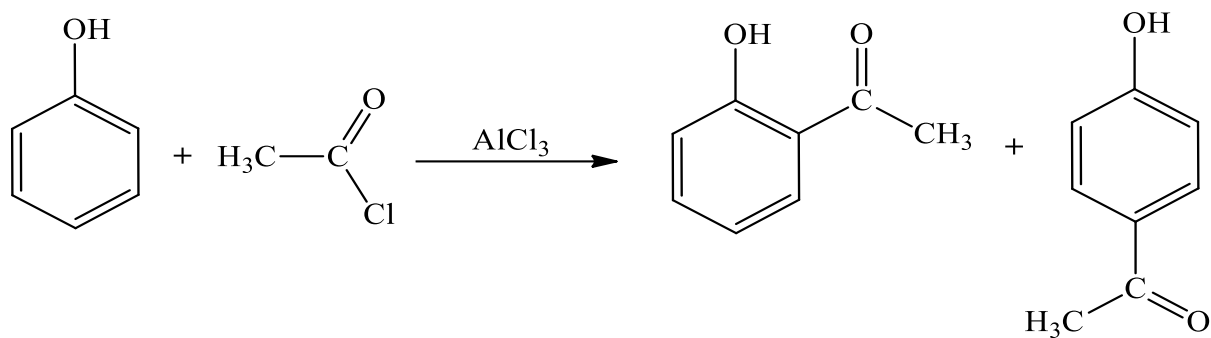
б) нітрування



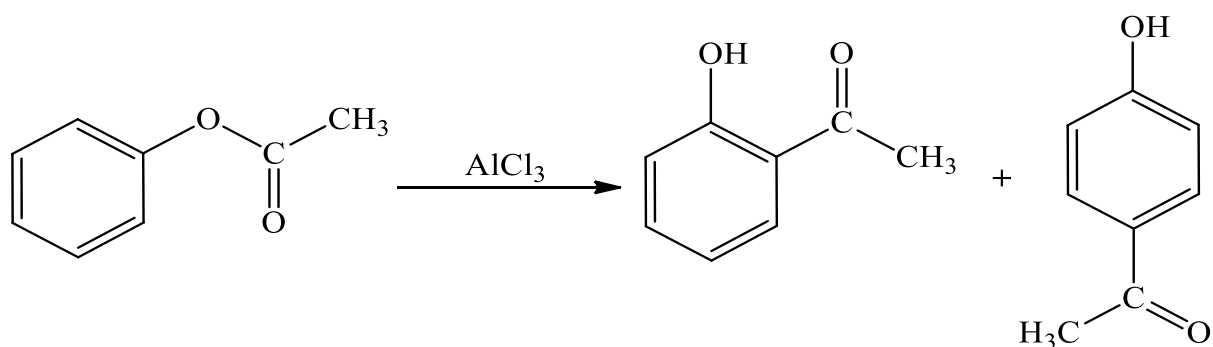
в) сульфування



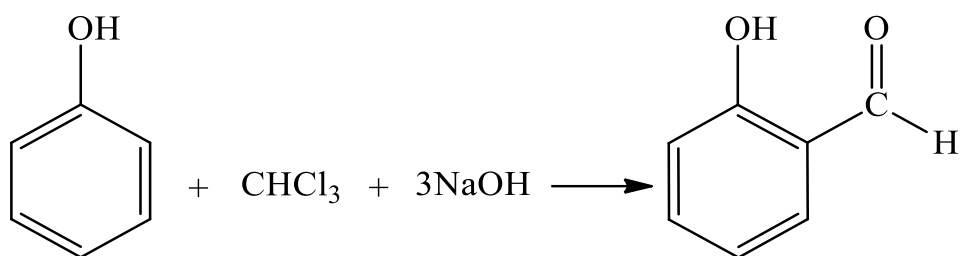
г) ацільовання



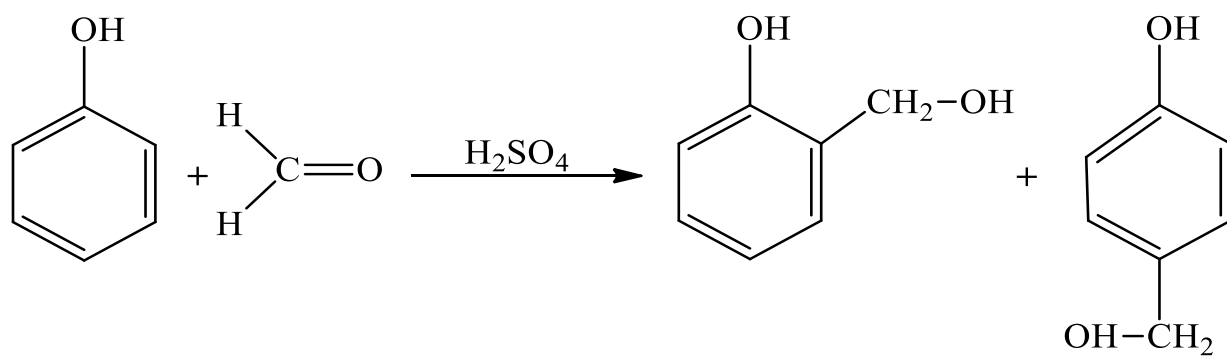
д) перегрупування Фріса



е) формільовання



ж) гідроксиметилування

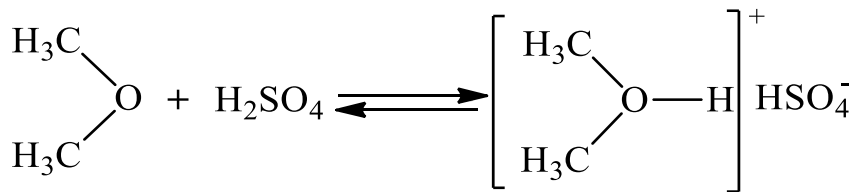
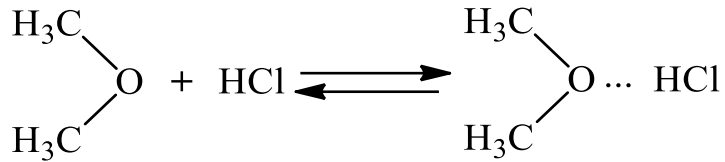


8.9 Прості ефіри (етери)

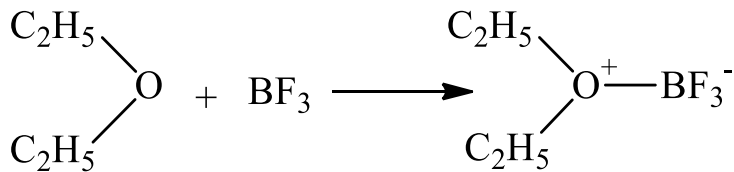
Виявляють низьку реакційну здатність.

1. Основні властивості

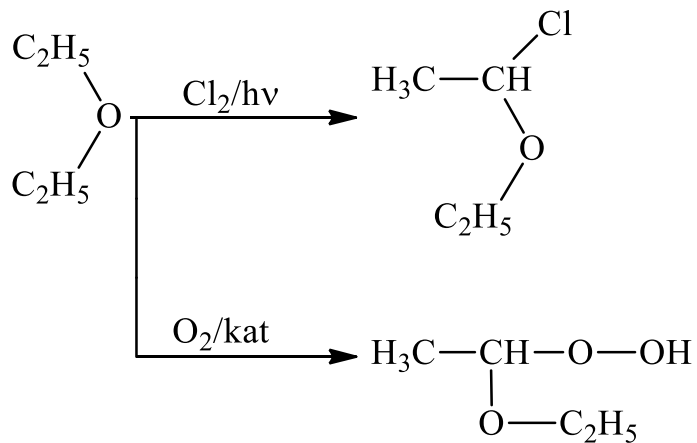
а) з мінеральними кислотами



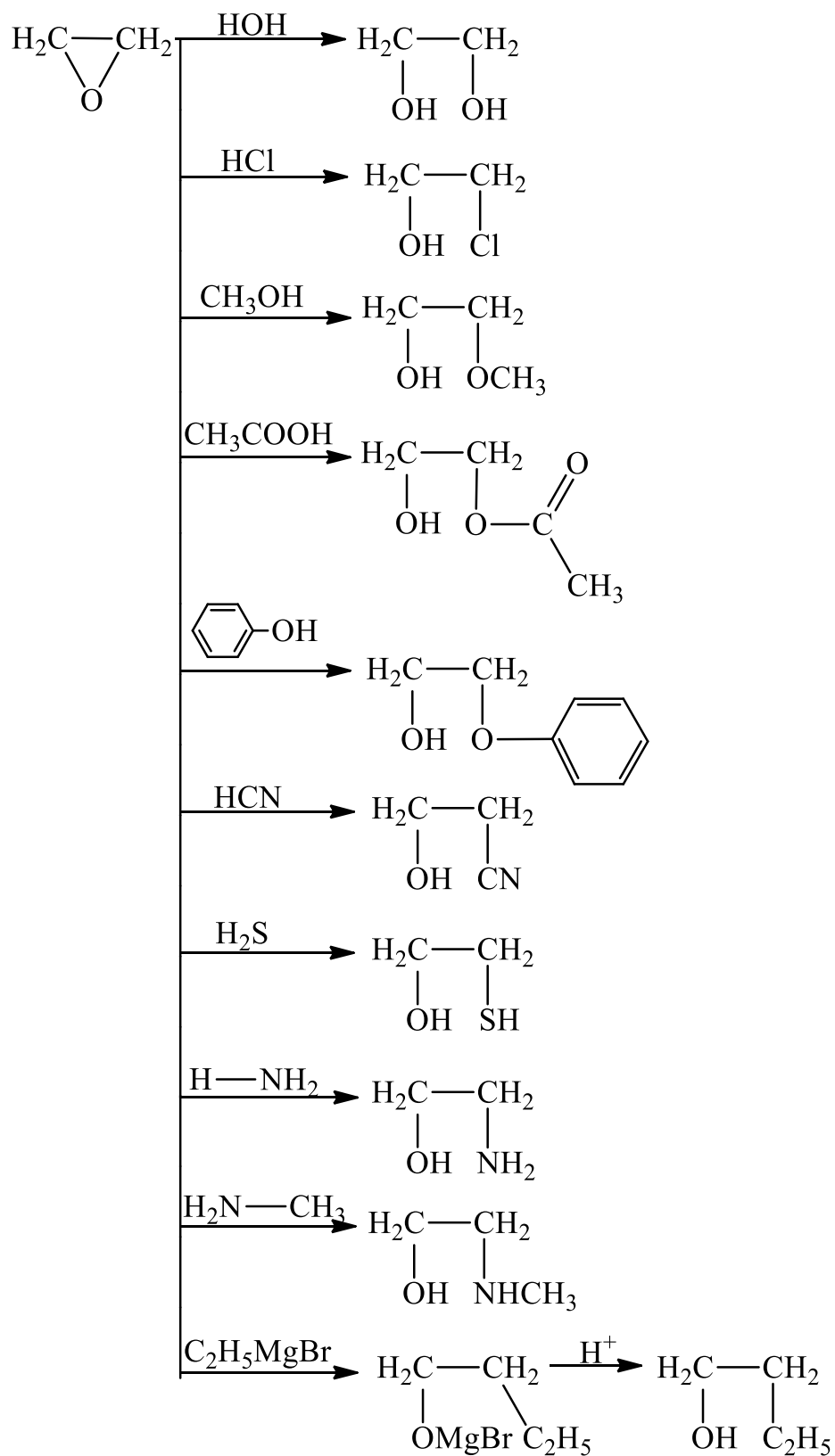
б) з кислотами Льюїса

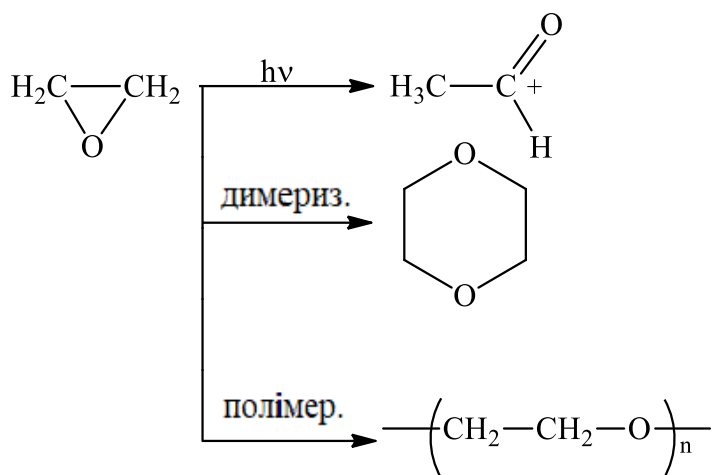


2. Заміщення водню у α -вуглецевого атома

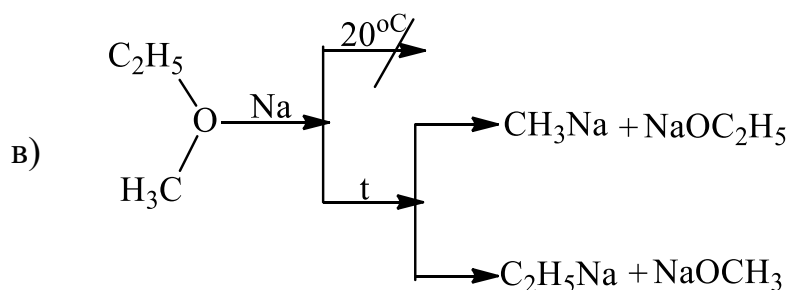
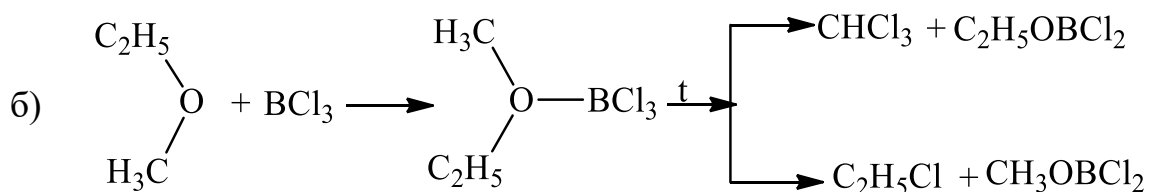
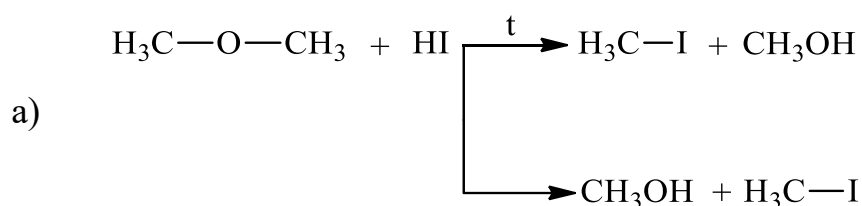


3. Специфічні властивості циклічних ефірів





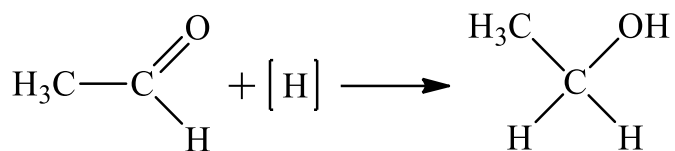
3. Реакції з розривом зв'язку C–O



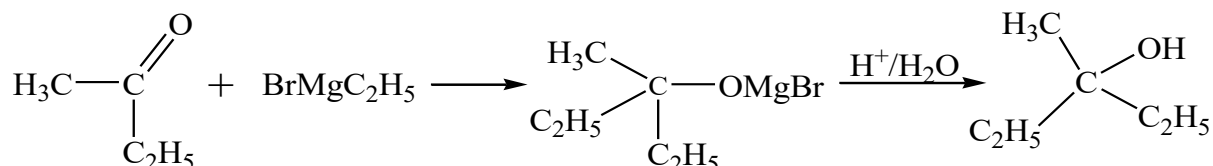
8.10 Карбонільні сполуки

Сполуки складу $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ належать до карбонільних сполук. Якщо R і R' – алкільні чи арильні групи, то карбонільна сполука є кетоном. Якщо R – алкільні чи арильні групи, а R' – гідроген, то карбонільна сполука є альдегідом. Для карбонільних сполук характерні реакції приєднання за карбонільною групою, нуклеофільного заміщення у ненасиченого атома карбону, реакції конденсації.

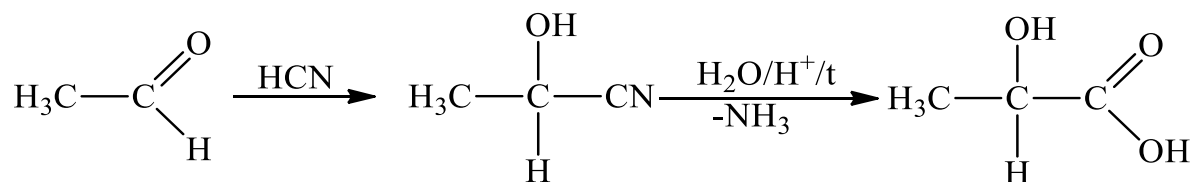
1. Гідрування



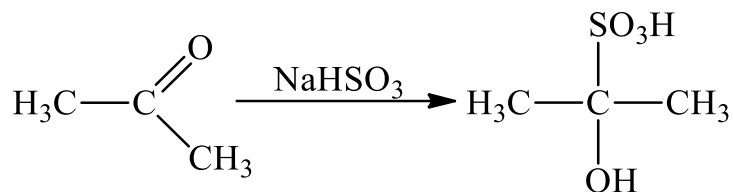
2. Приєднання магнійорганічних сполук



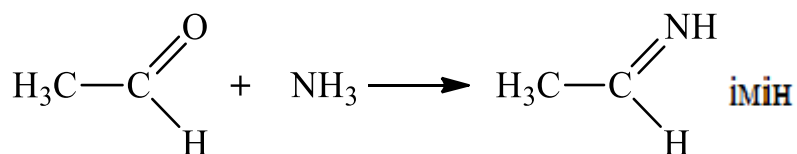
3. Приєднання HCN



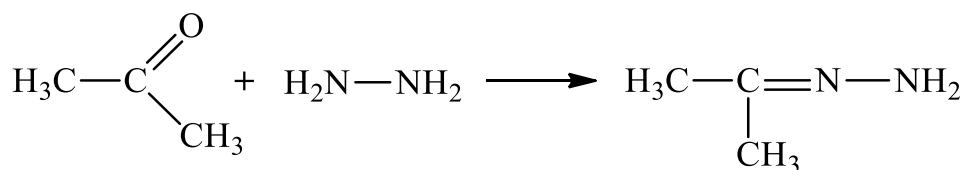
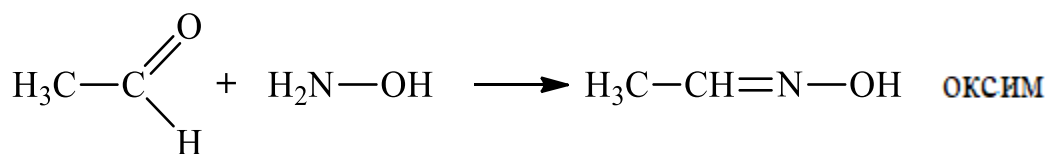
4. Приєднання бісульфіту натрію



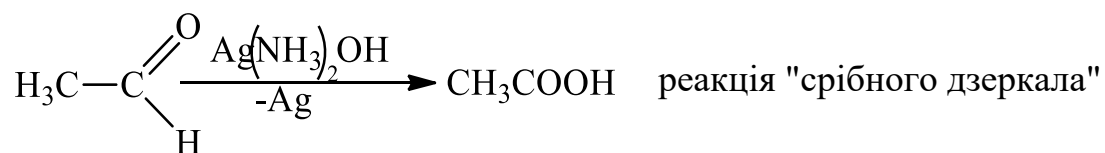
5. Реакція з аміаком



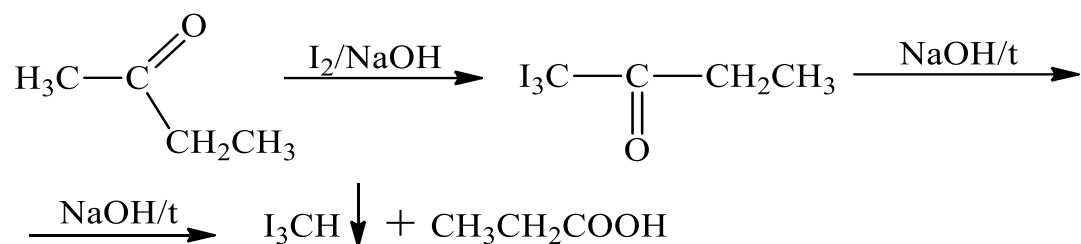
6. Реакція з гідроксиламіном та гіdraзином



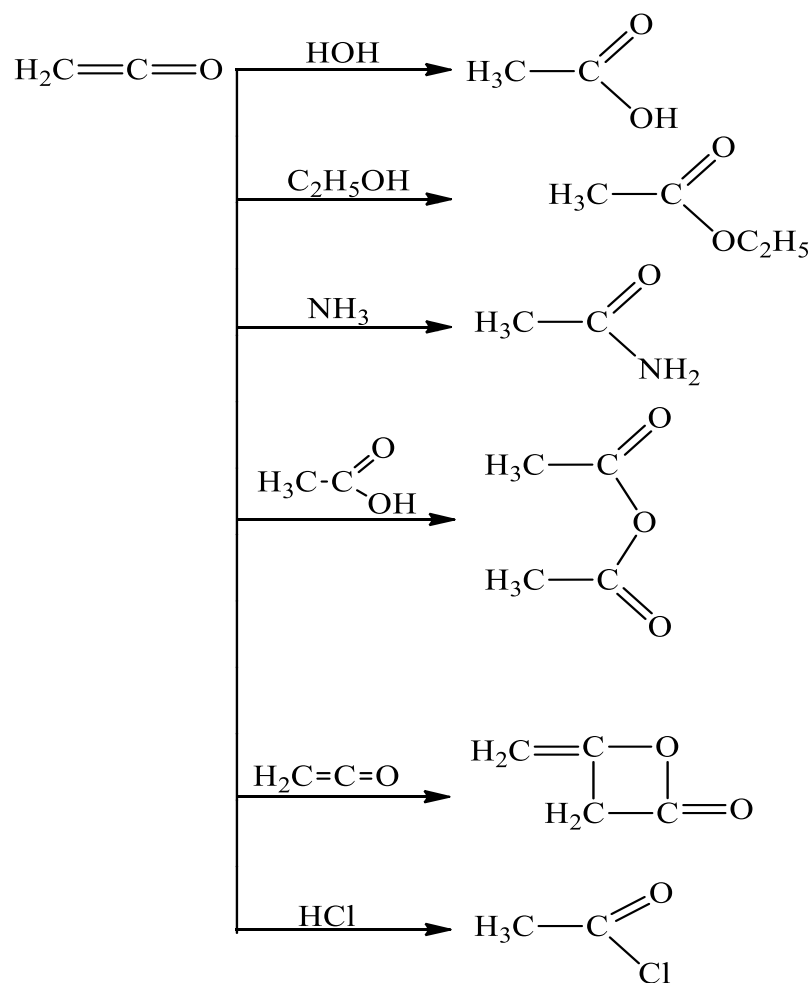
7. Окислення



8. Галоформна реакція (якісна реакція на α -металкетони)

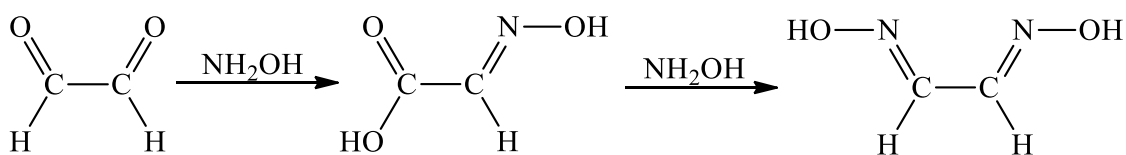


9. Специфічні реакції ненасичених карбонільних сполук

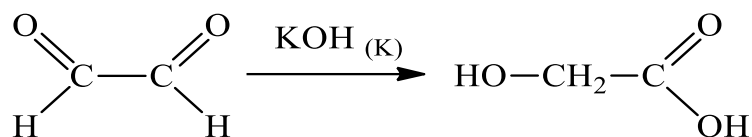


10. Специфічні властивості дикарбонільних сполук

а) утворення оксимів



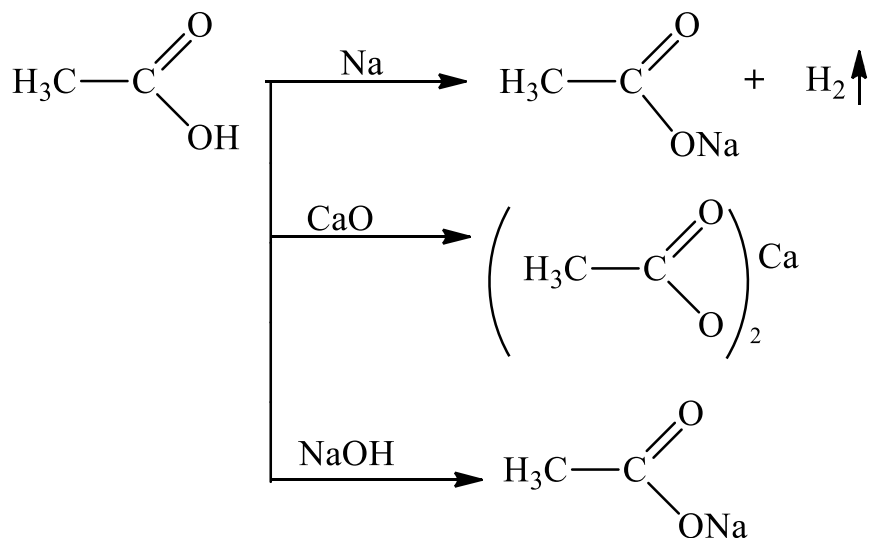
б) реакція Канніццаро



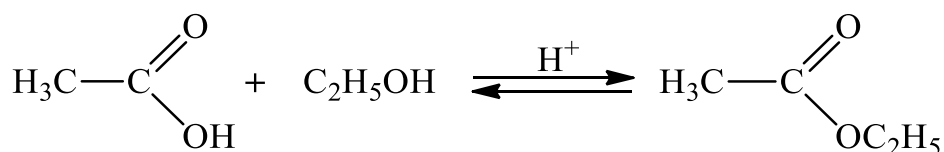
8.11 Карбонові кислоти

Сполуки, що мають загальну формулу RCOOH, називаються карбоновими кислотами, а сама група COOH називається карбоксильною. Для карбонових кислот характерні реакції з основами, реакції нуклеофільного заміщення у ненасиченого атома карбону, заміщення в бічний ланцюг.

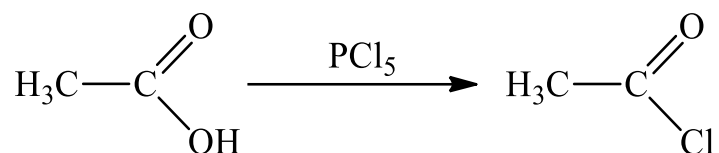
1. Кислотні властивості



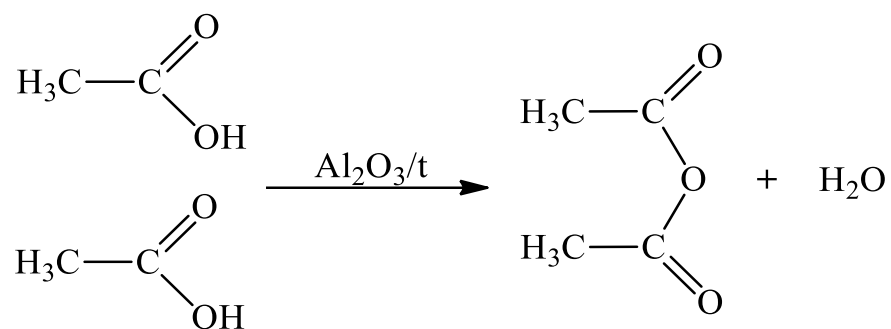
2. Естерифікація



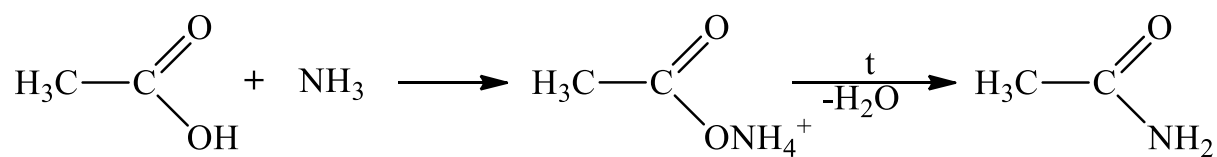
3. Утворення галогенангідридів



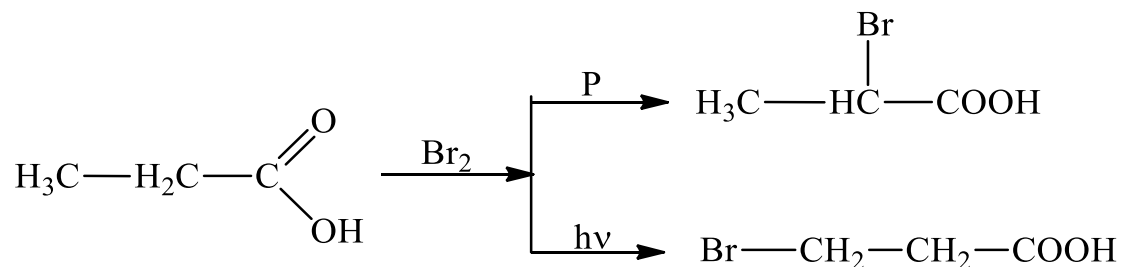
4. Утворення ангідридів карбонових кислот



5. Утворення амідів

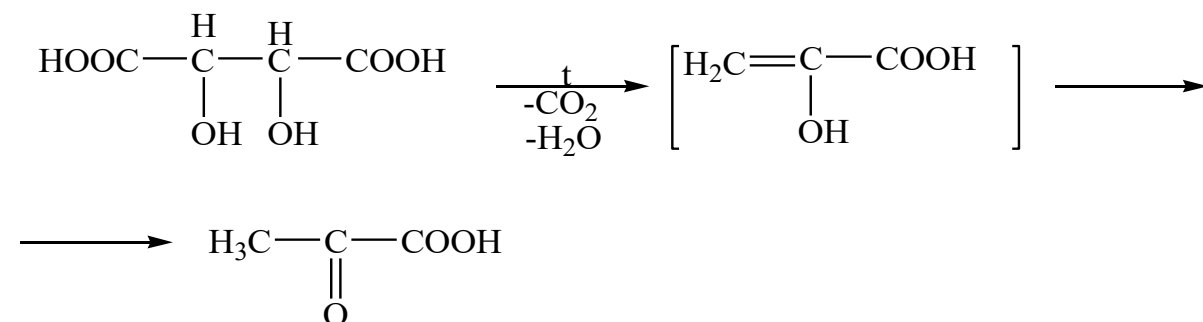


6. Галогенування вуглеводневого радикала

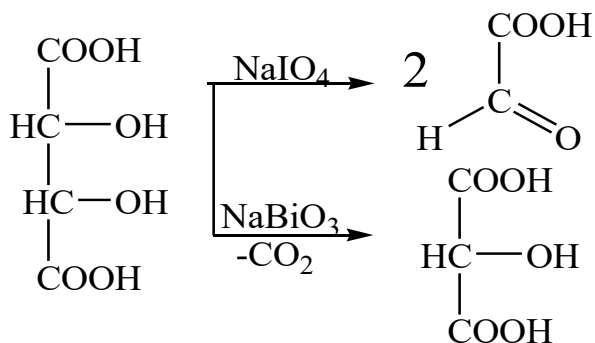


7. Специфічні властивості двоховновних карбонових кислот

а) нагрівання

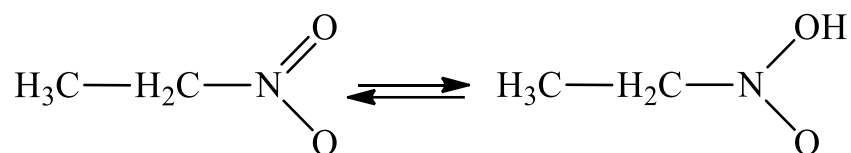


б) окислення



8.12 Нітрогенвмісні сполуки

8.12.1 Нітросполуки

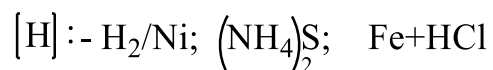
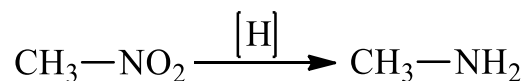


нітроформа

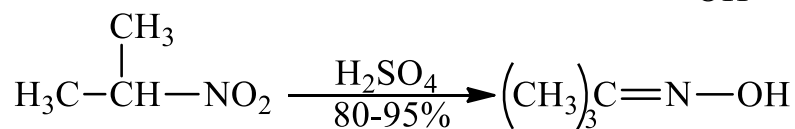
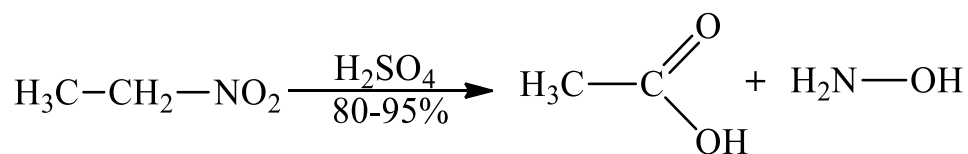
аци-нітроформа

Основні реакції нітросполук

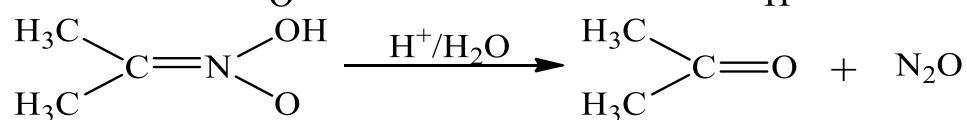
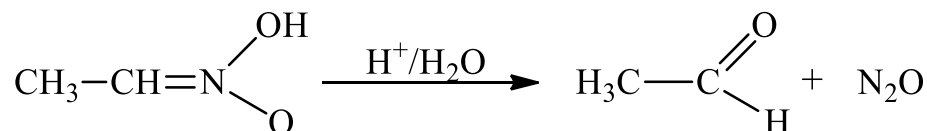
1. Відновлення



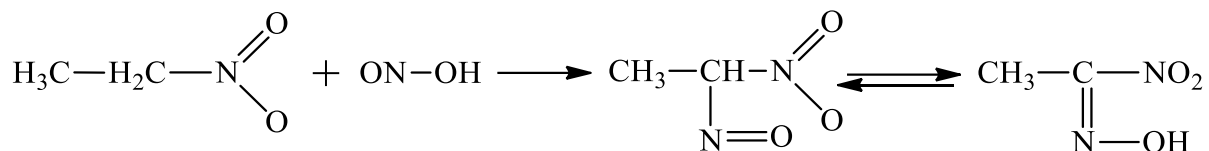
2. Окислення



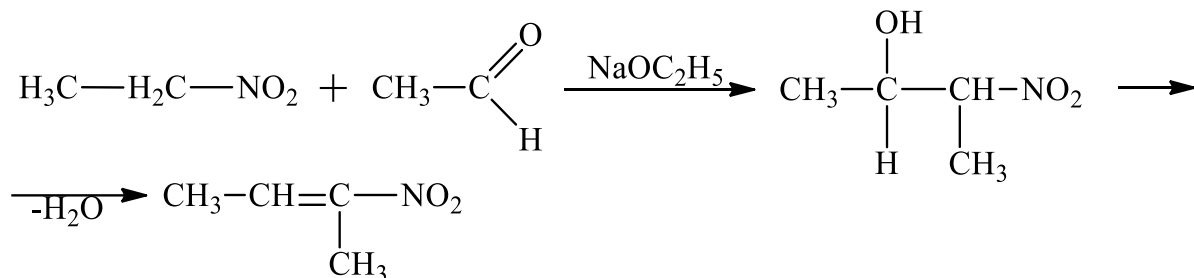
3. Гідроліз



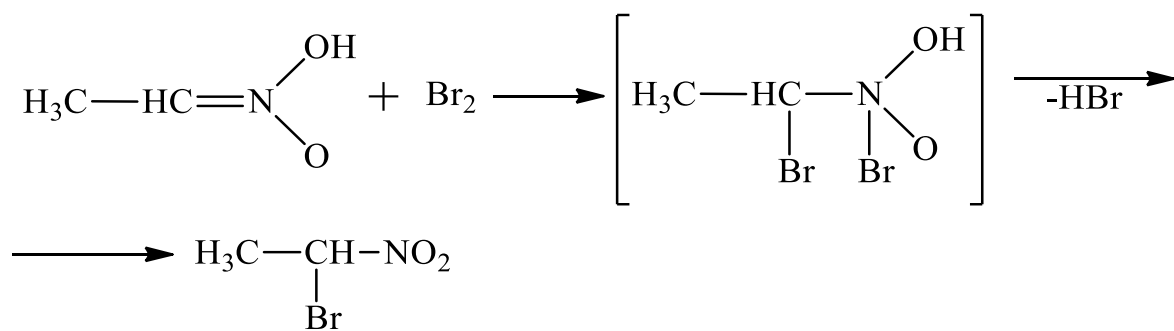
4. З нітритною кислотою



5. Участь у реакціях конденсації як метиленових компонент



6. Галогенування



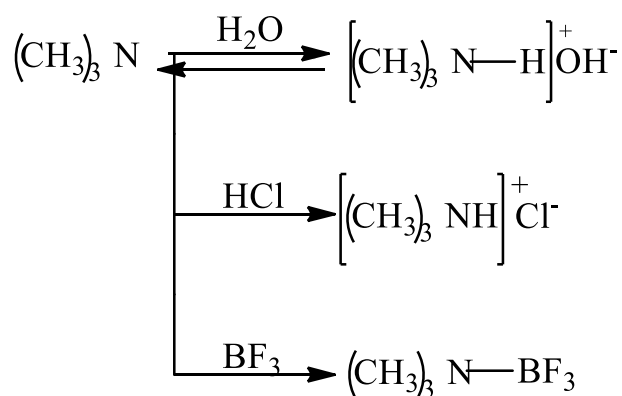
8.12.2 Аміни

Аміни можна вважати похідними аміаку, де один, два чи три атоми гідрогену заміщені на вуглеводневий радикал, відповідно:

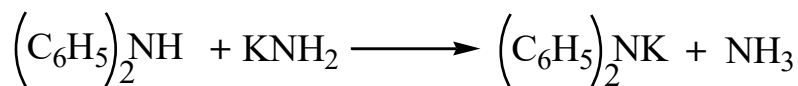
$\text{R}-\text{NH}_2$ – первинний, R_2NH – вторинний, R_3N – третинний амін.

Отже, аміни виявляють основні властивості.

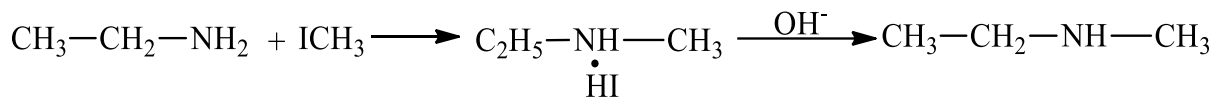
1. Основні властивості



2. Кислотні властивості



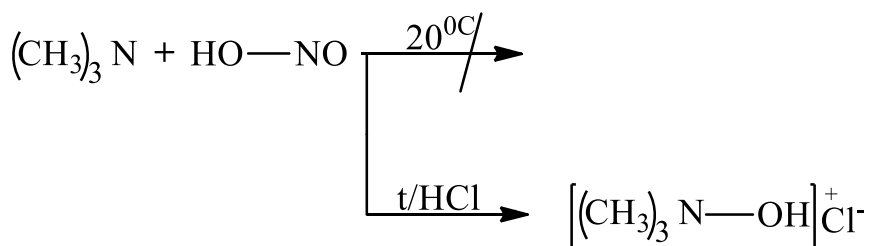
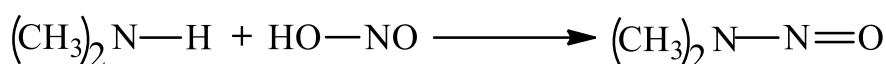
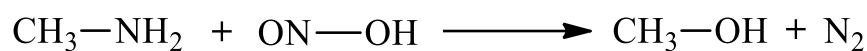
3. Алкілювання



4. Ізонітрильна реакція

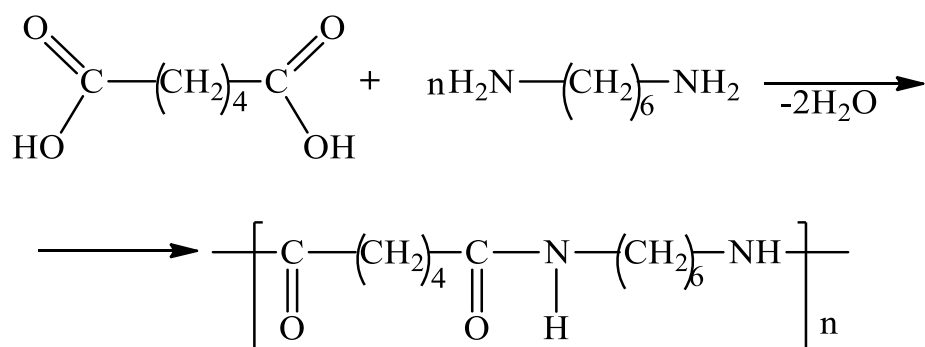


5. За реакцією з нітритною кислотою розрізняють первинні, вторинні та третинні аміни:

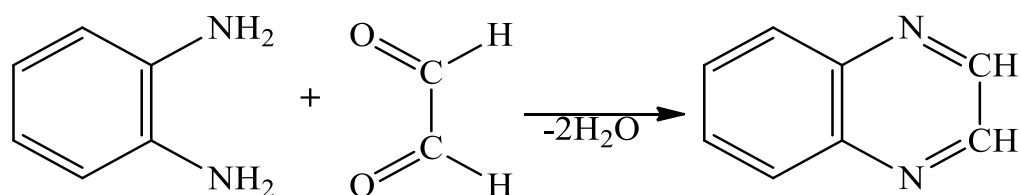


6. Специфічні властивості діамінів

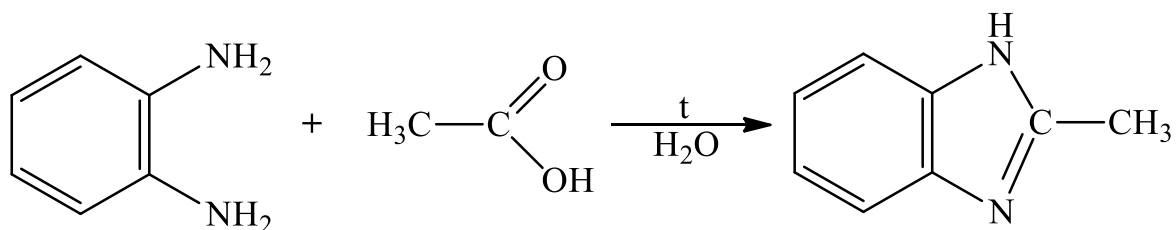
а) утворення поліамідів



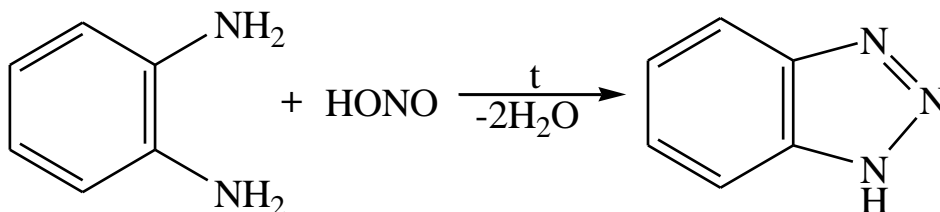
б) утворення циклічних сполук



в) реакція з монокарбоновими кислотами



г) реакція з нітритною кислотою

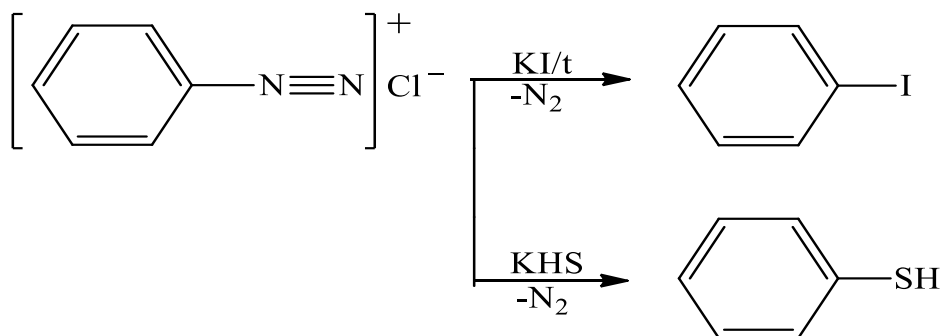


8.12.3 Ароматичні діазосполуки

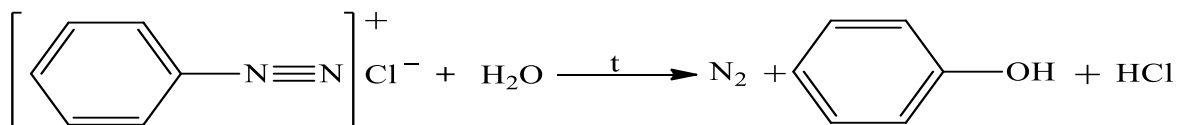
Використовуються в синтезі різних класів органічних сполук.

Розрізняють реакції з виділенням та без виділення азоту.

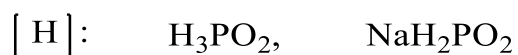
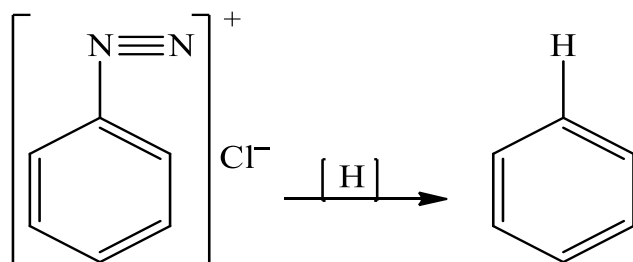
1. Реакції з виділенням азоту



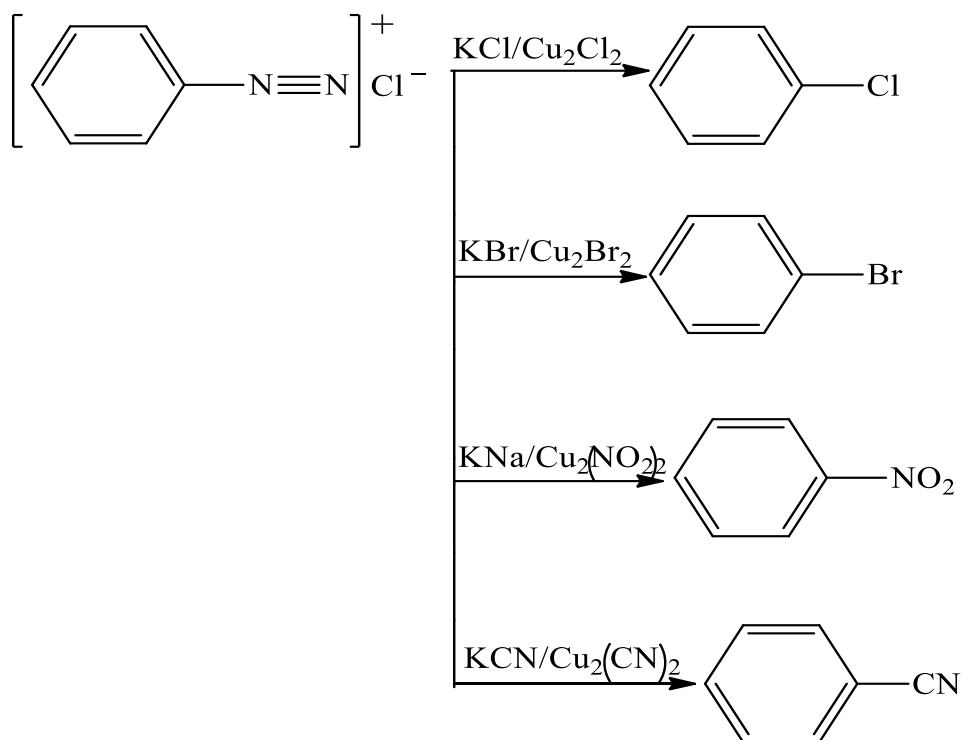
2. Реакції термічного розкладу



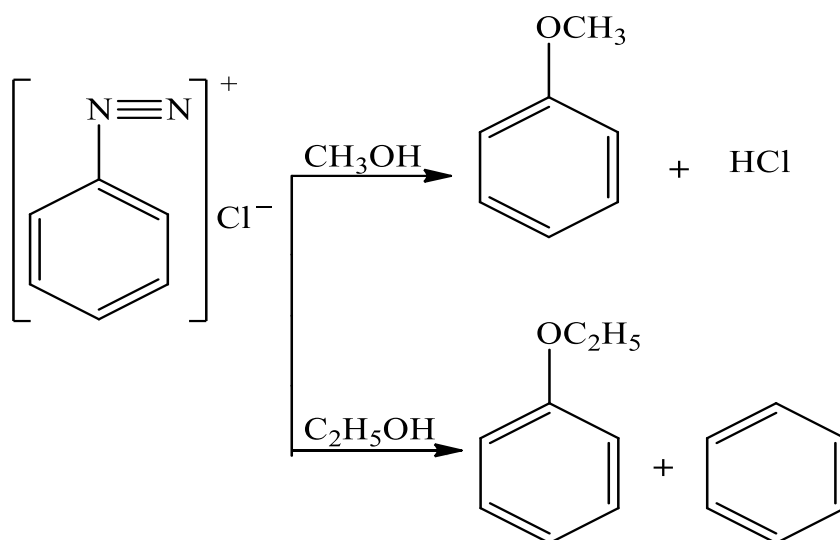
3. Відновлення



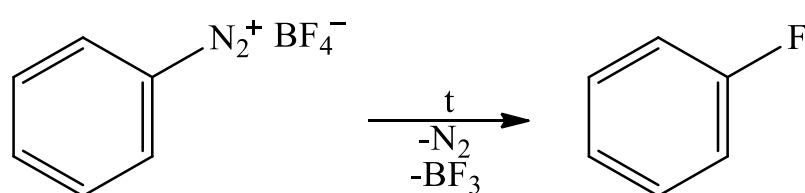
4. Реакції Гаттермана–Зандмейєра



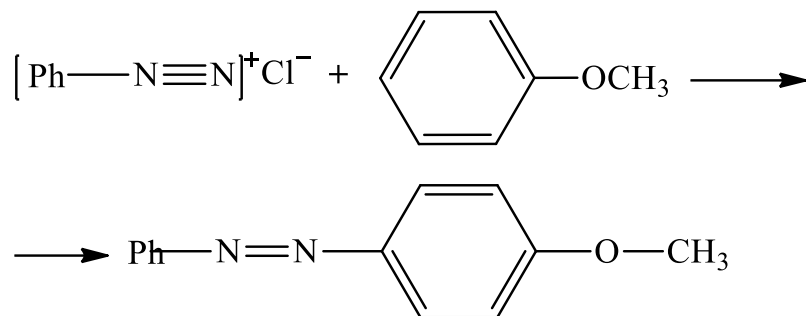
5. Реакція зі спиртами



6. Реакція Шимана



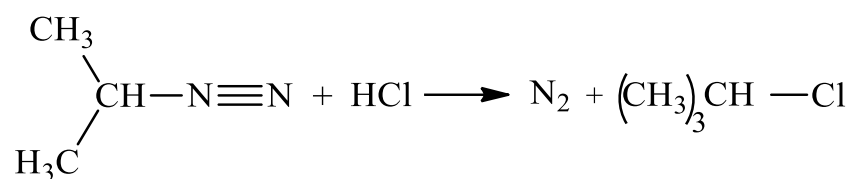
7. Реакція азосполучення



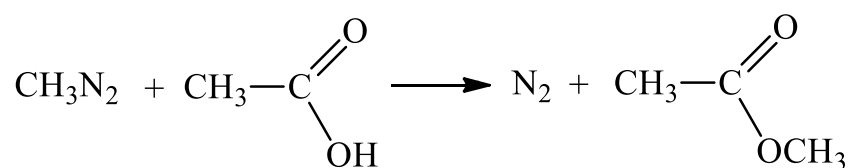
8.12.4 Аліфатичні діазосполуки

1. Реакції з кислотами

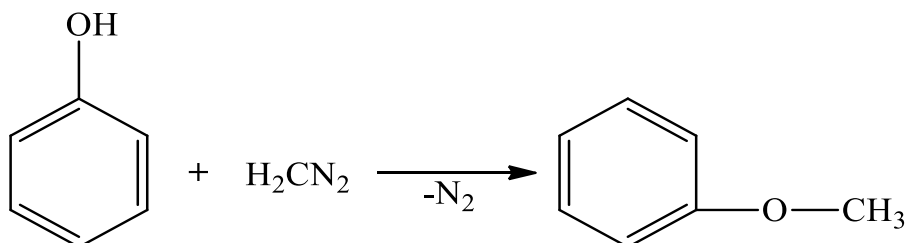
а) з мінеральними кислотами



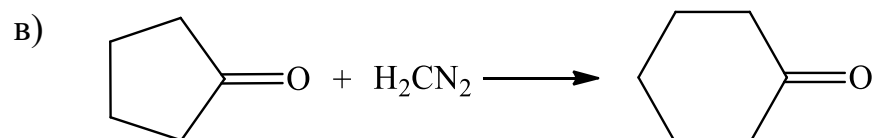
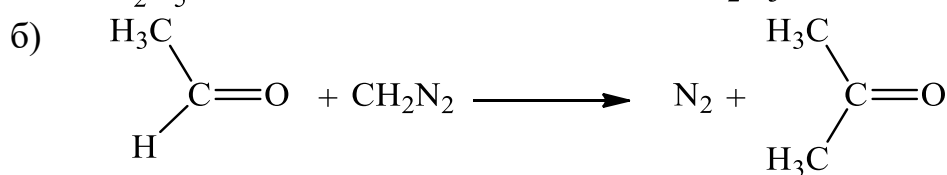
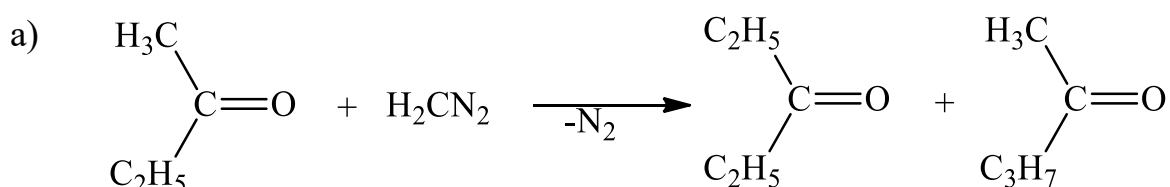
б) з карбоновими кислотами



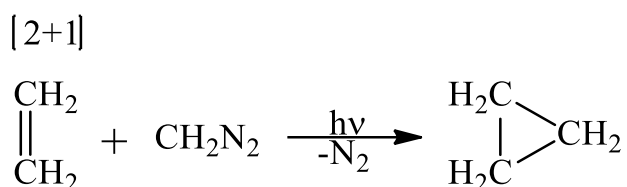
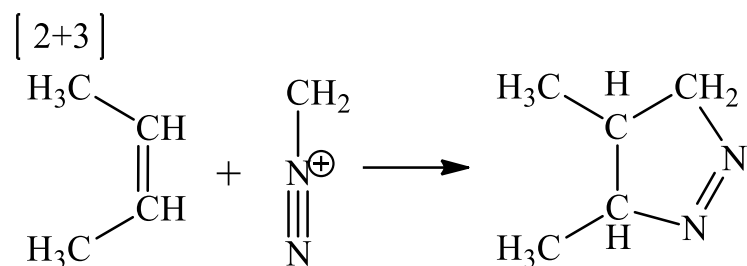
в) зі спиртами та фенолами



1. З карбонільними сполуками



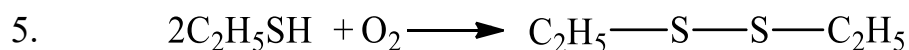
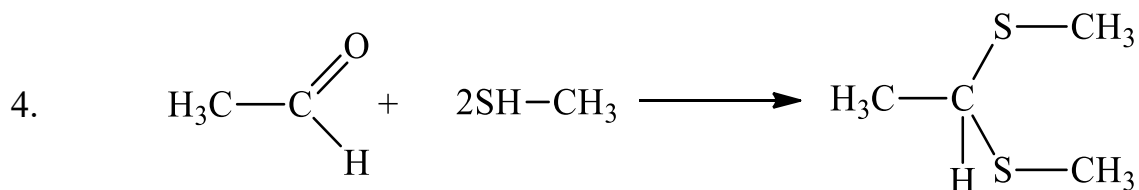
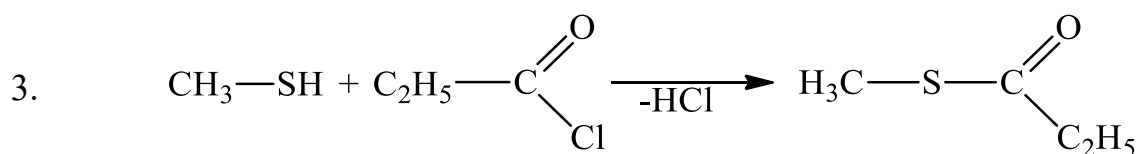
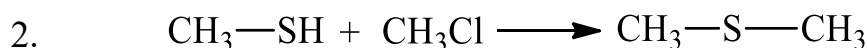
2. Реакції циклоприєднання



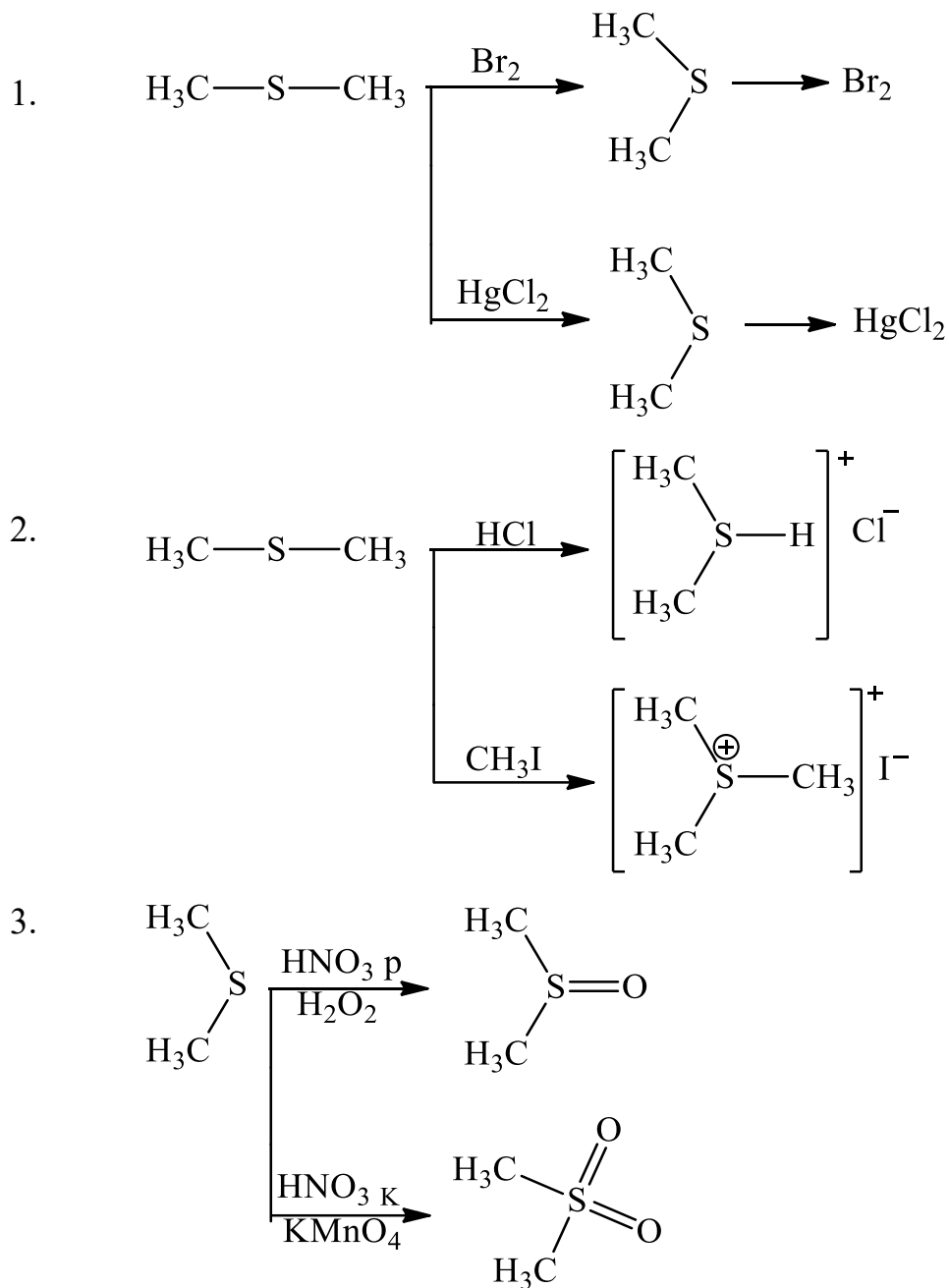
8.13 Елементорганічні сполуки

До елементорганічних сполук належать органічні сполуки, що мають зв'язки C-E, де E – S, P, Si, Al, Mg та атоми інших елементів.

8.13.1 Тіоли або меркаптани



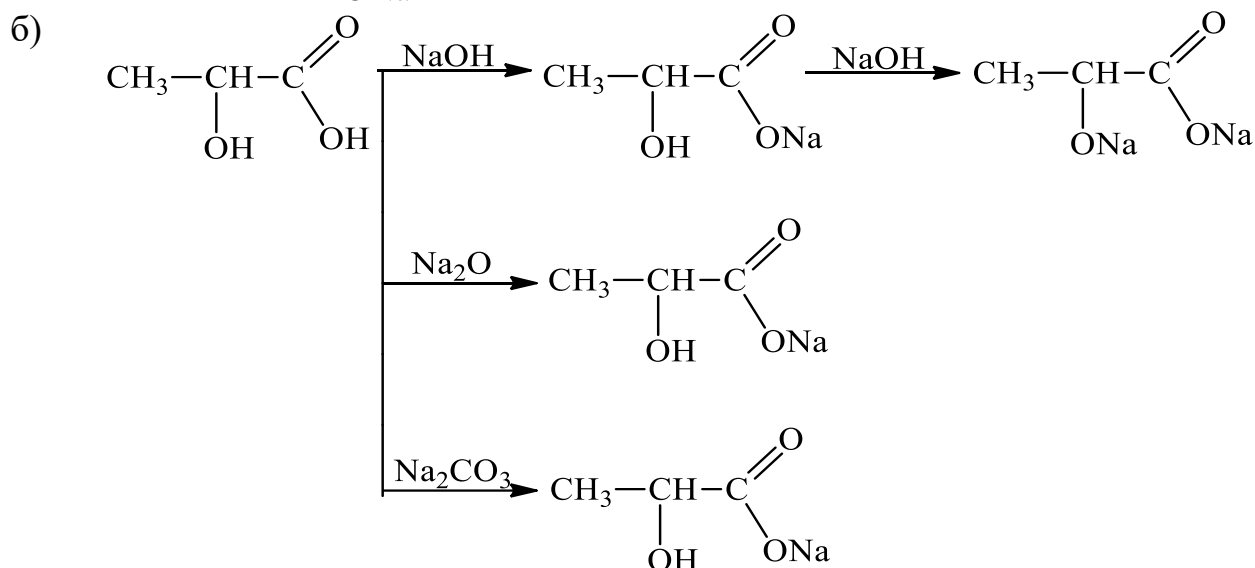
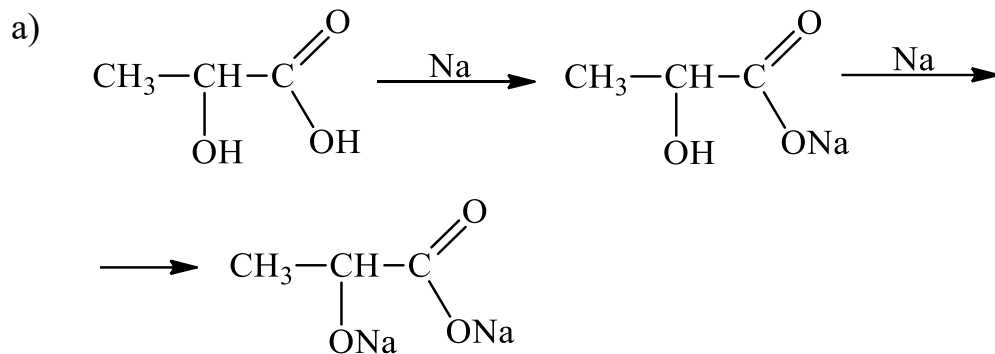
8.13.2 Сульфіди



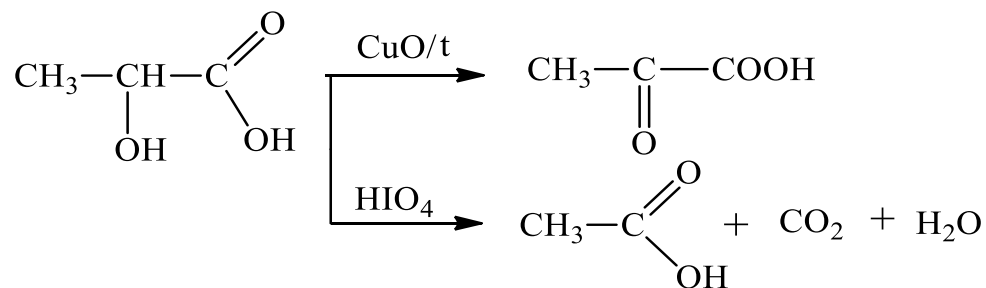
8.14 Гідроксикислоти

Гідроксикислоти належать до гетерофункціональних сполук, що мають дві функції -COOH та -OH, тому вони виявляють властивості карбонових кислот, спиртів чи фенолів та мають специфічні властивості, які зумовлені наявністю цих двох функцій.

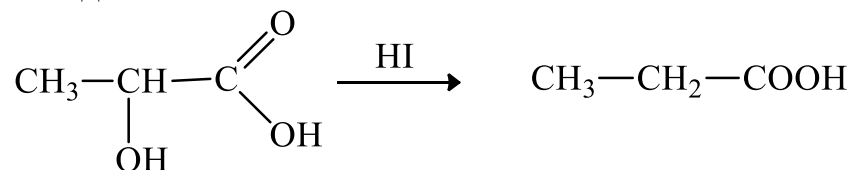
1. Кислотні властивості



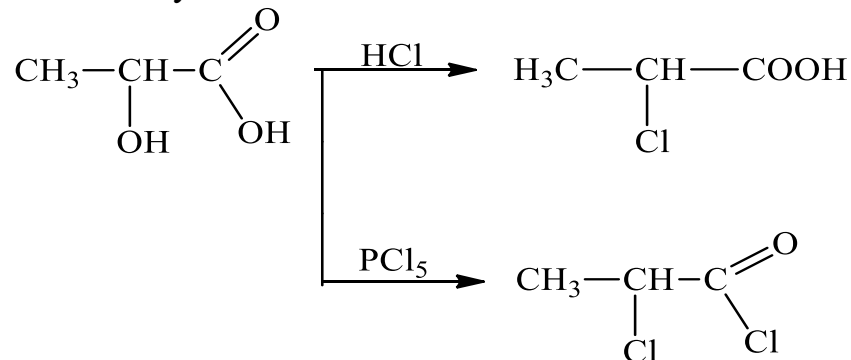
2. Окислення



3. Відновлення



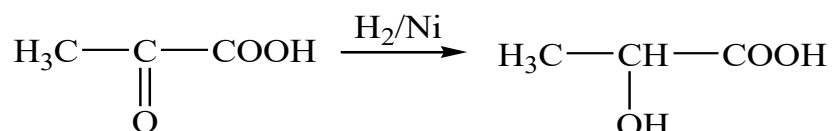
4. Галогенування



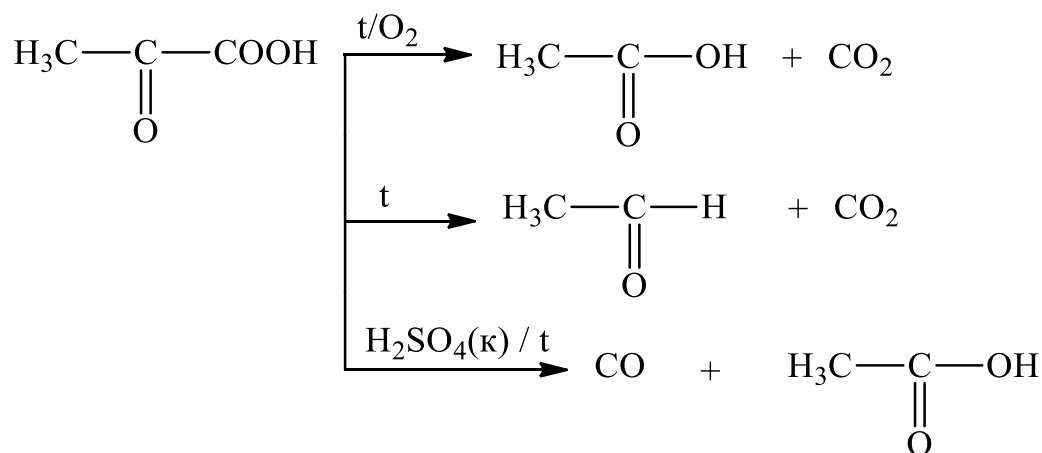
8.15 Оксокислоти

Оксокислоти також належать до гетерофункціональних сполук, що мають дві функції -COOH та C=O, тому вони виявляють властивості карбонових кислот, альдегідів чи кетонів та мають специфічні властивості, зумовлені наявністю цих двох функцій.

1. Відновлення

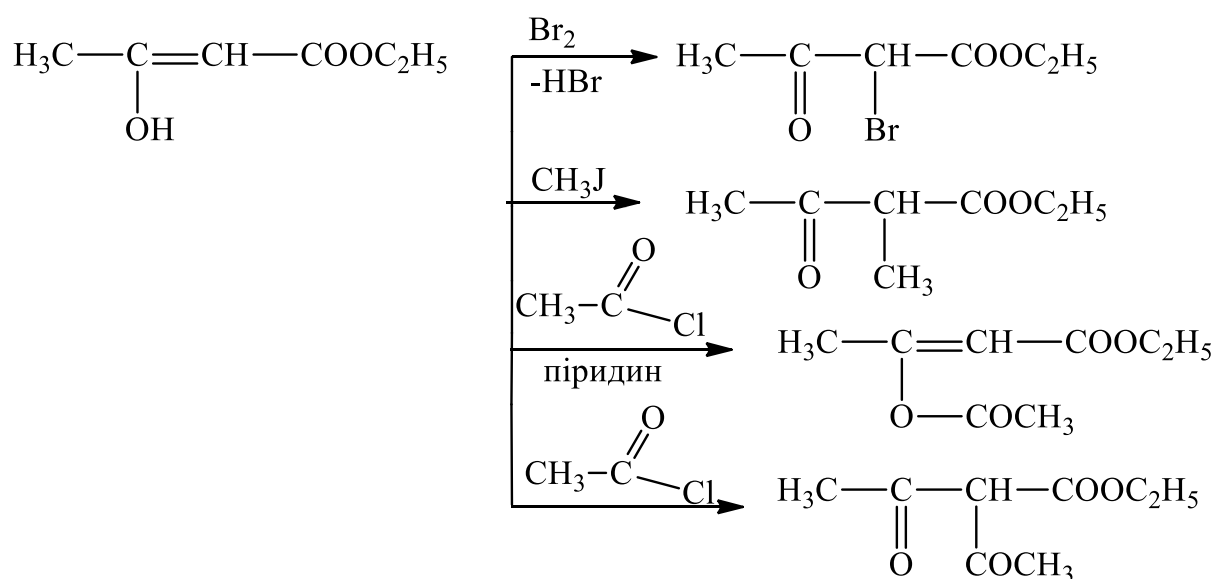


2. Перебіг реакції при нагріванні



3. Таутомерія кето-енольна

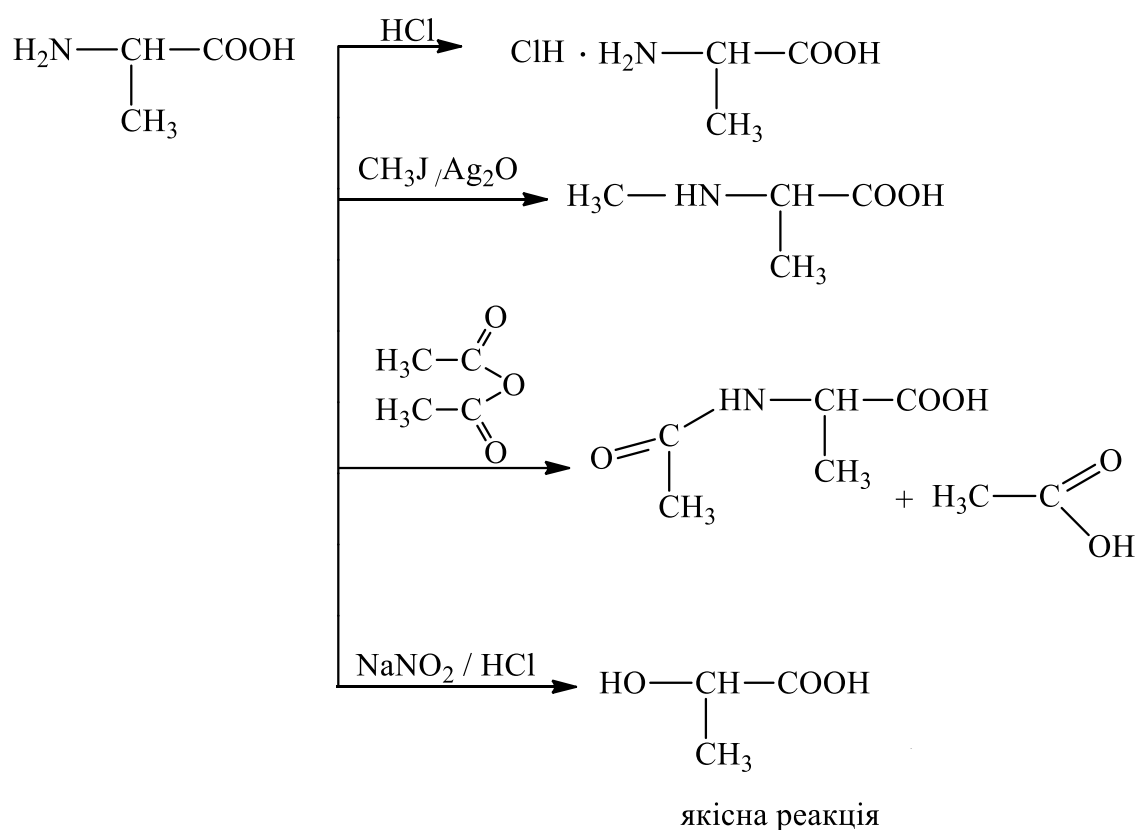
а) реакції енольної форми



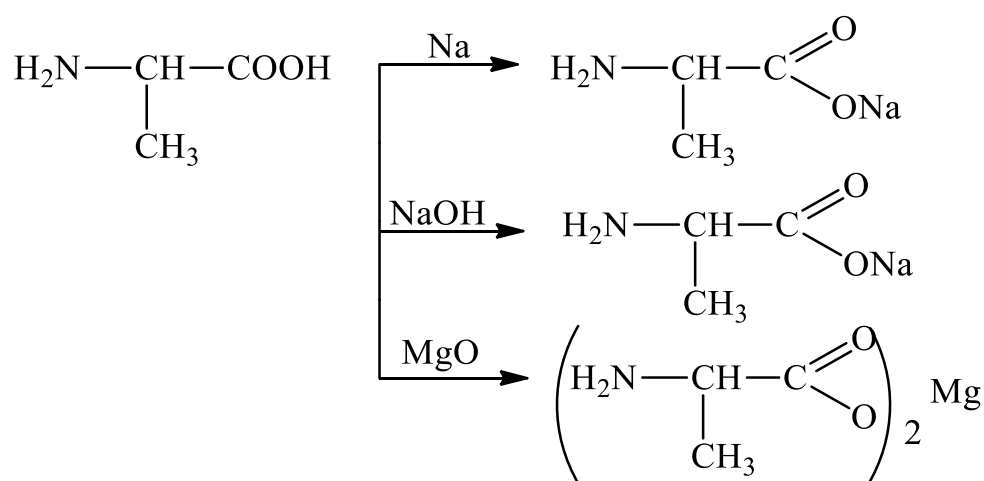
8.16 Амінокислоти

Амінокислоти – це гетерофункціональні сполуки, що мають дві функції -COOH та -NH₂, тому вони виявляють властивості карбонових кислот, амінів та мають специфічні властивості, зумовлені наявністю цих двох функцій.

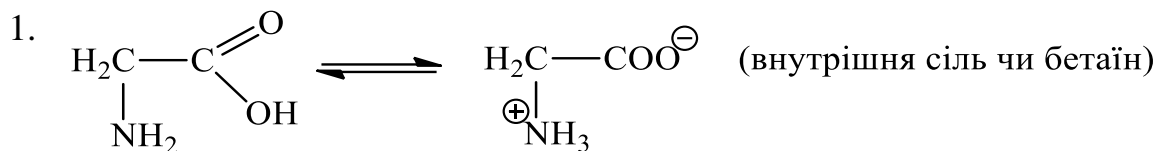
1. Реакції за аміногрупою



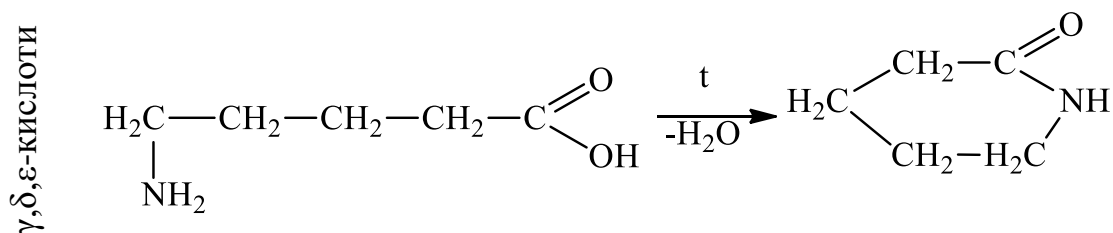
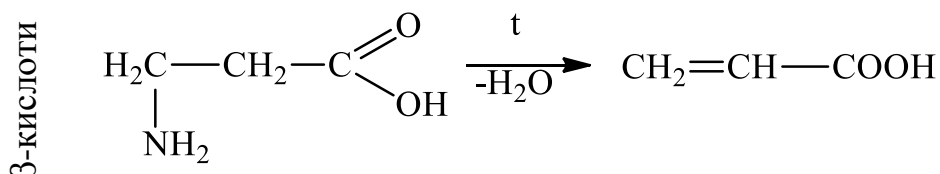
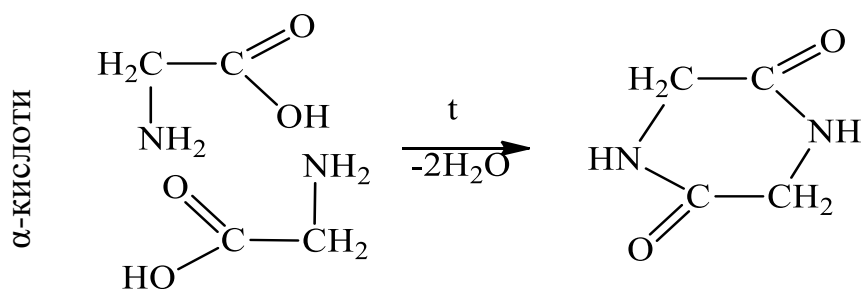
2. Реакції за карбоксильною групою



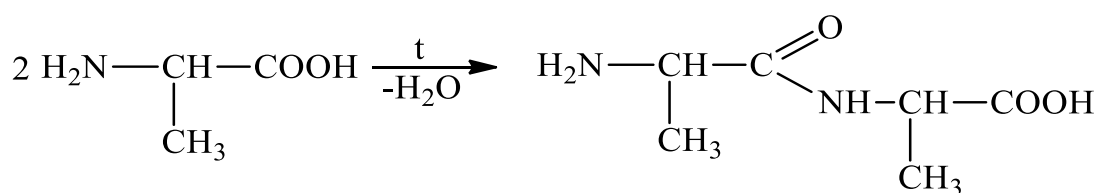
Специфічні реакції



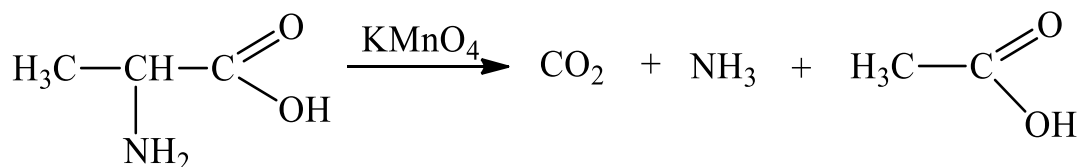
2. Перебіг реакції при нагріванні



3. Утворення пептидного зв'язку



4. Окислення амінокислот

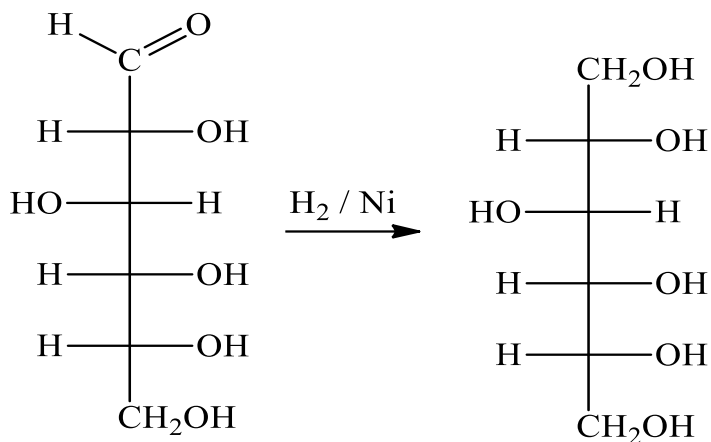


8.17 Вуглеводи

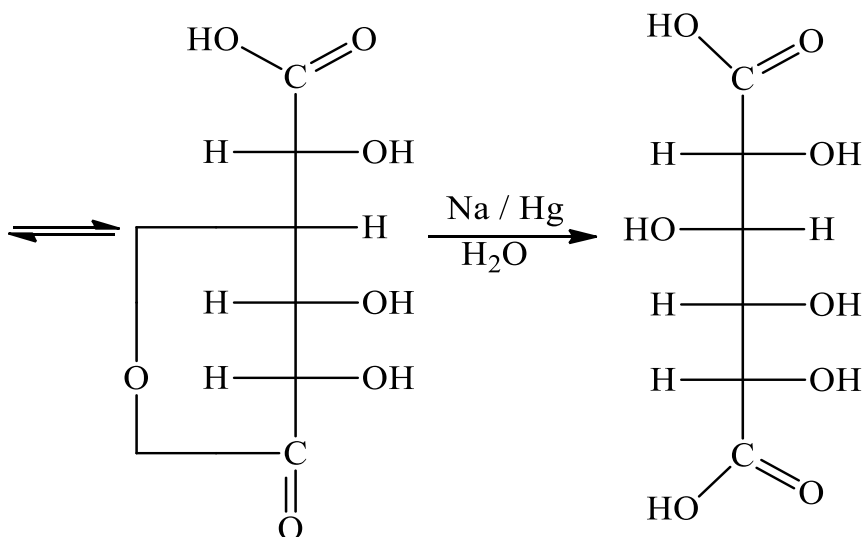
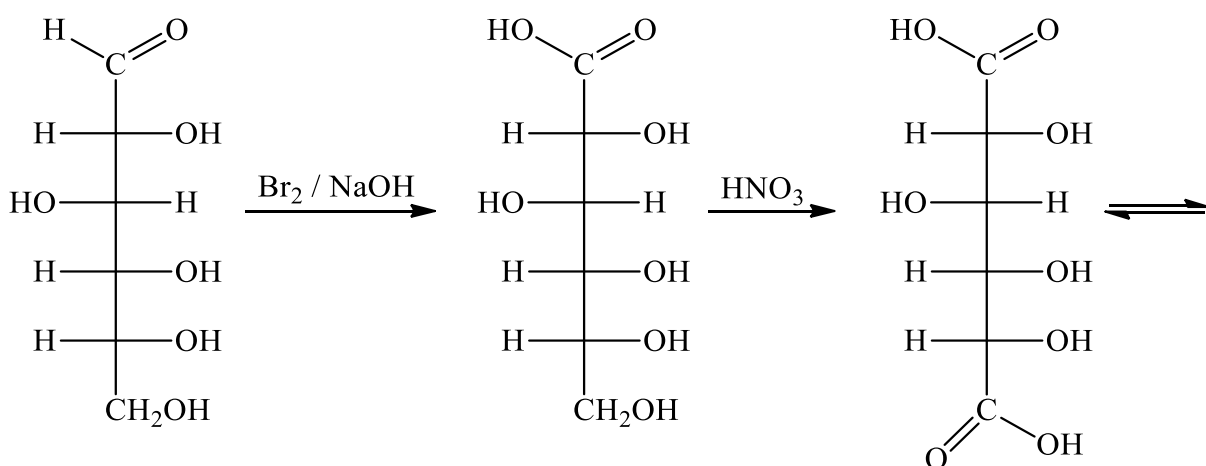
Вуглеводи належать до гетерофункціональних сполук, що мають дві функції C=O та -OH. Вони виявляють властивості карбонільних сполук, спиртів та мають специфічні властивості, які зумовлені наявністю цих двох

функцій. Однією з особливостей вуглеводів є їхня здатність існувати як рівноважна суміш лінійних та циклічних структур. Реакції вуглеводів розділяють на реакції відкритої та циклічної форм.

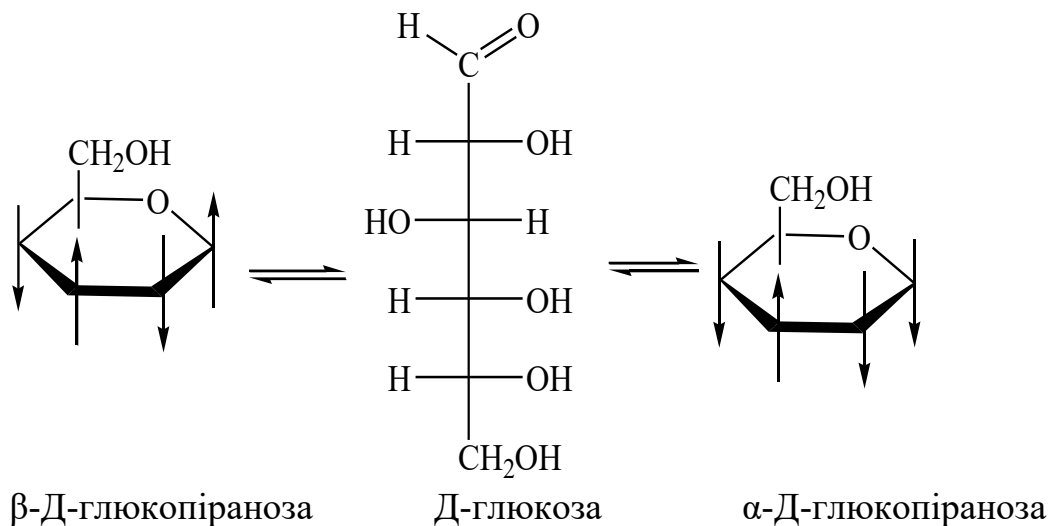
1. Відновлення



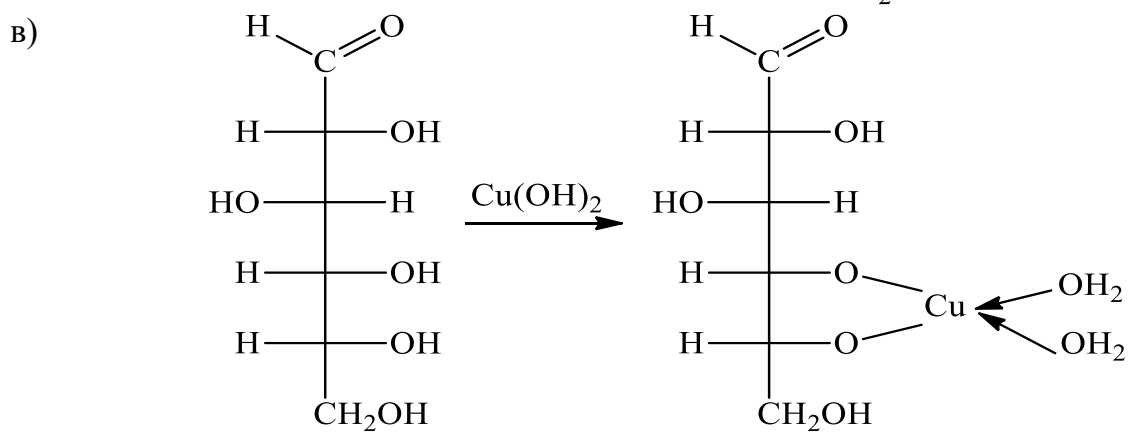
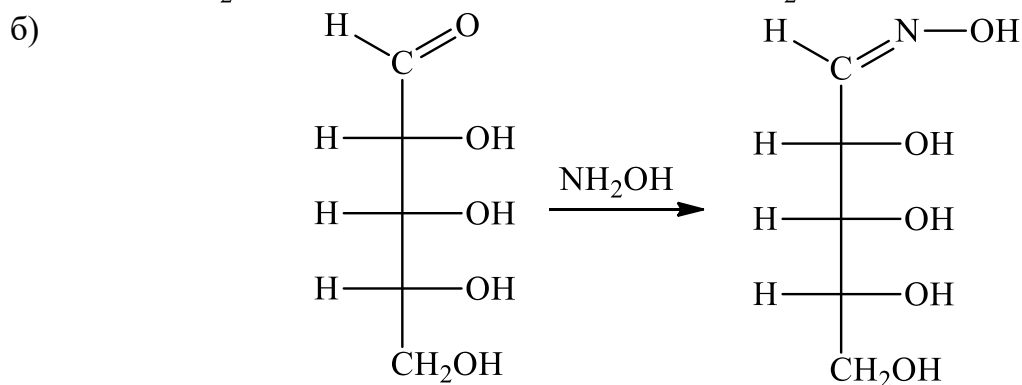
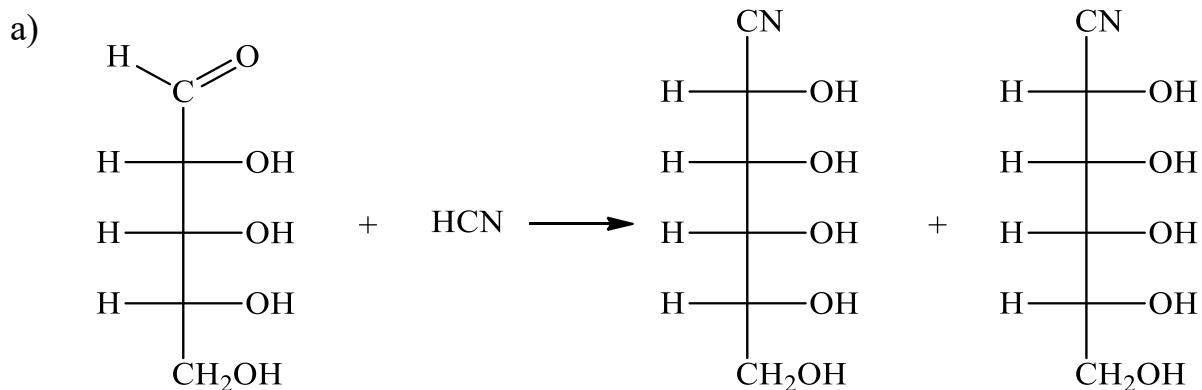
2. Окислення



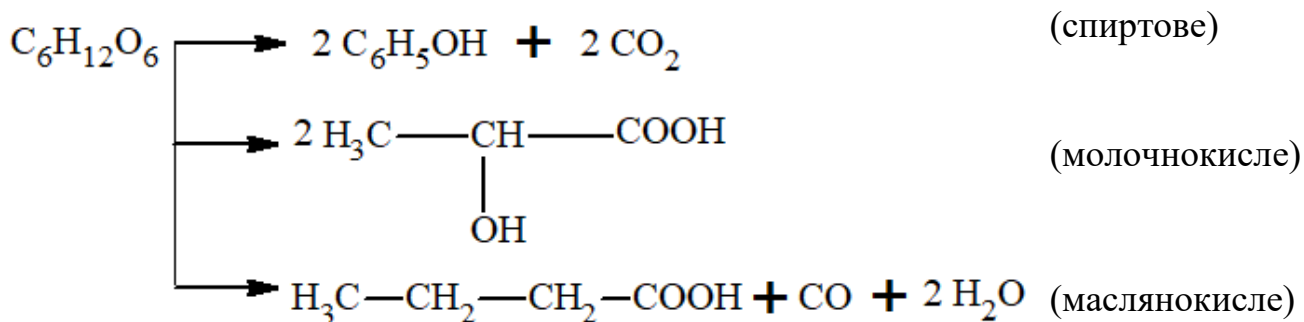
3. Таутомерія кільчато-ланцюгова:



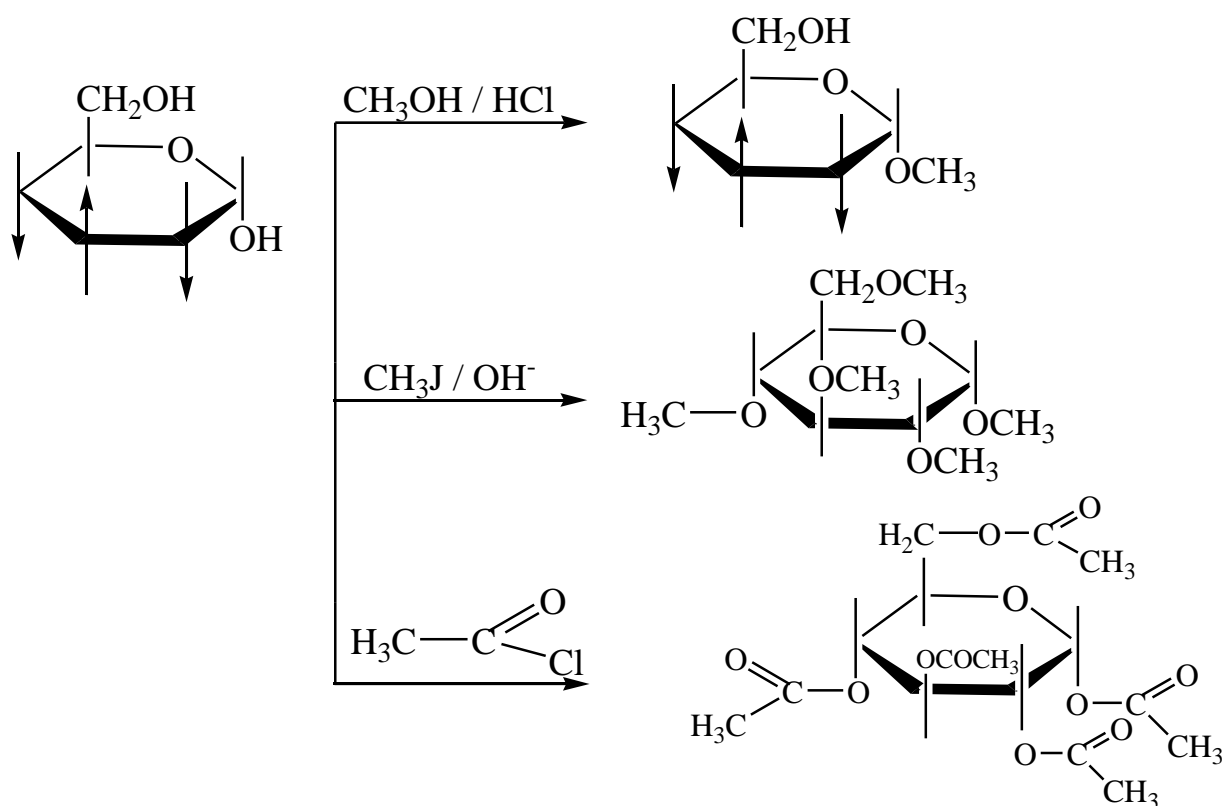
4. Реакції відкритої форми



5. Бродіння



6. Реакції циклічної форми

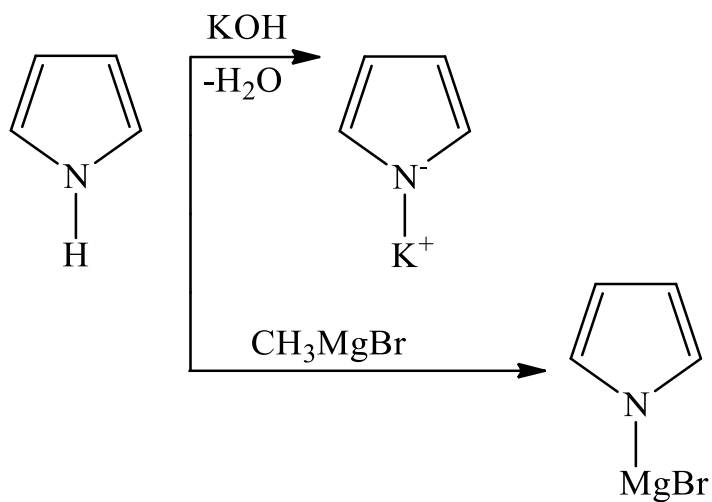


8.18 Гетероциклічні сполуки

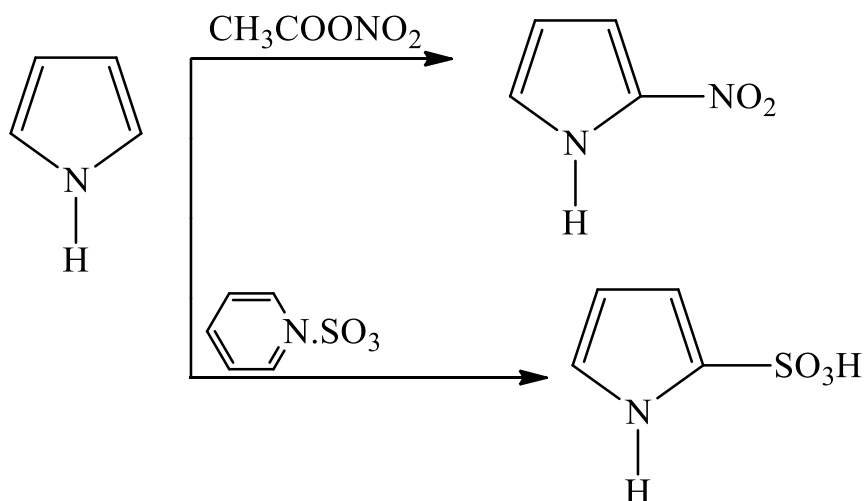
Гетероциклічні сполуки – це циклічні сполуки, до складу яких входять гетероатоми (O, N, S та інші). Особливі властивості виявляють ароматичні гетероцикли.

8.18.1 Пірол

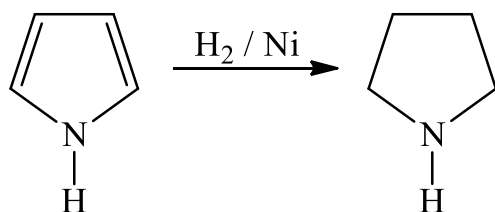
1. Кислотність



2. Реакції заміщення

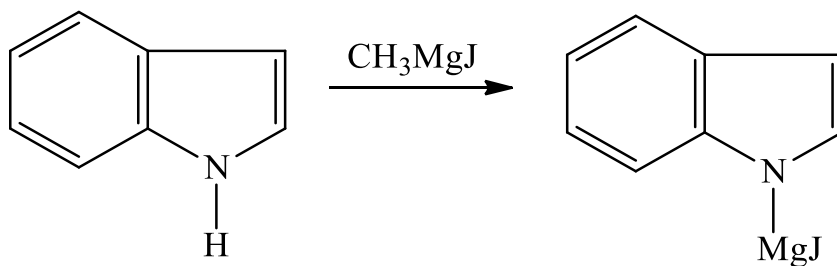


3. Відновлення

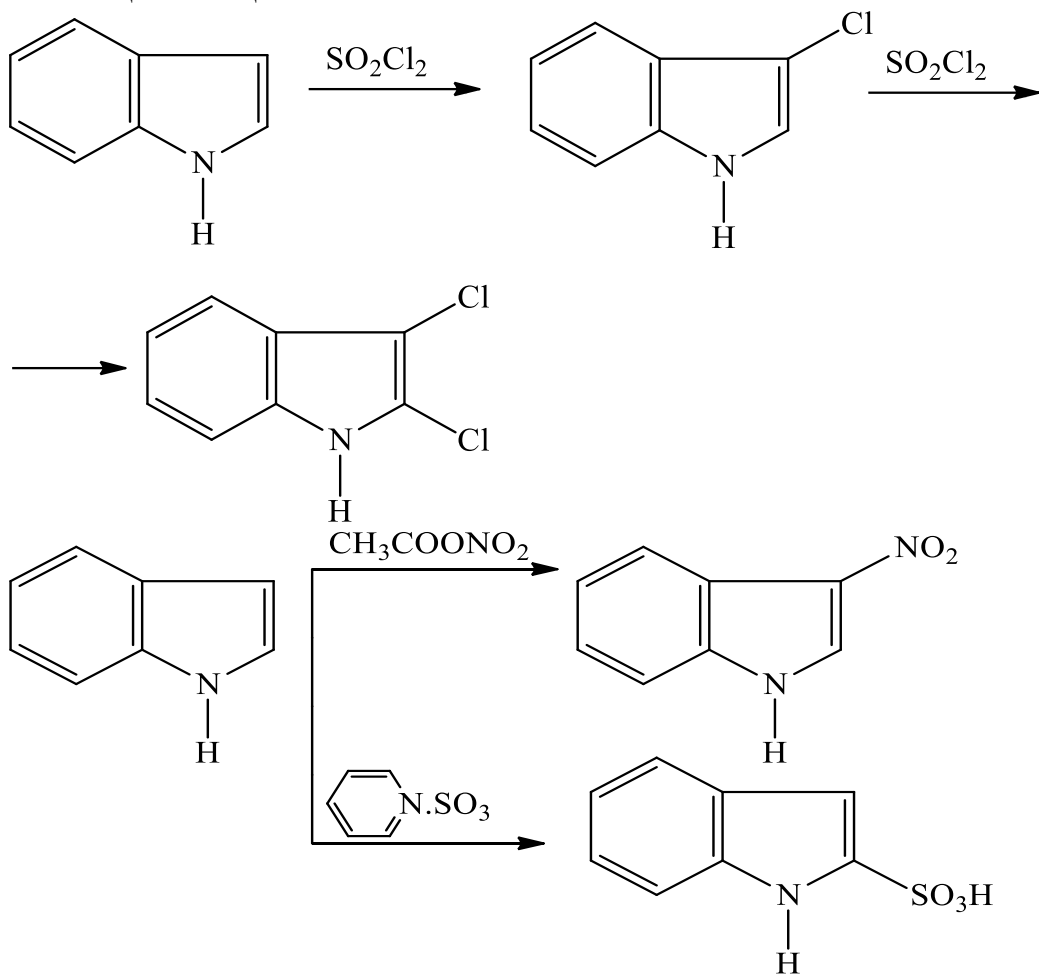


8.18.2. Індол

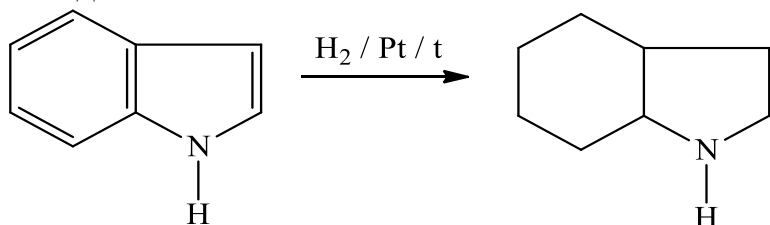
1. Кислотні властивості



2. Реакції заміщення

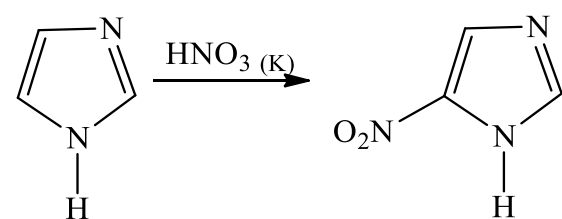
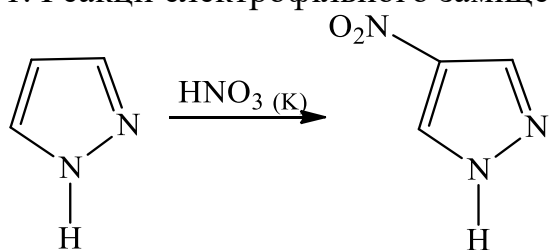


3. Відновлення

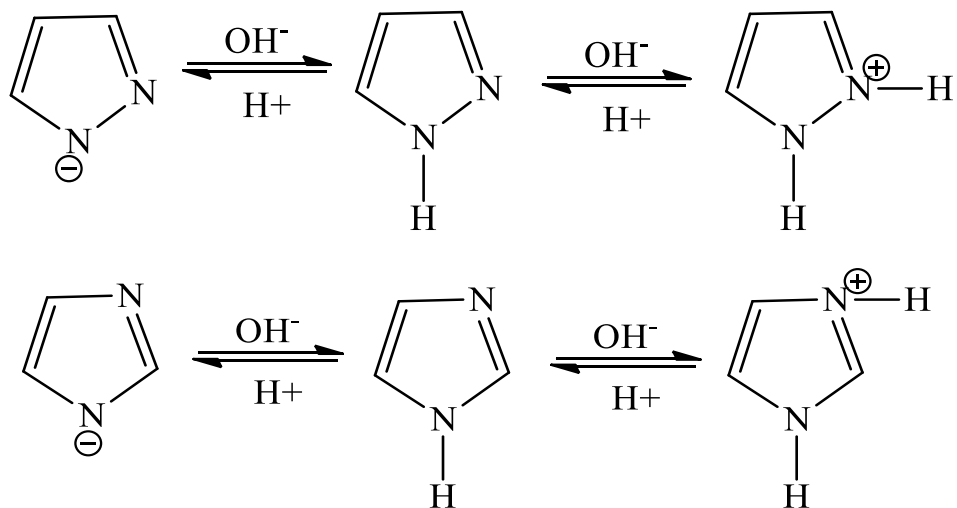


8.18.3. Піразол та імідазол

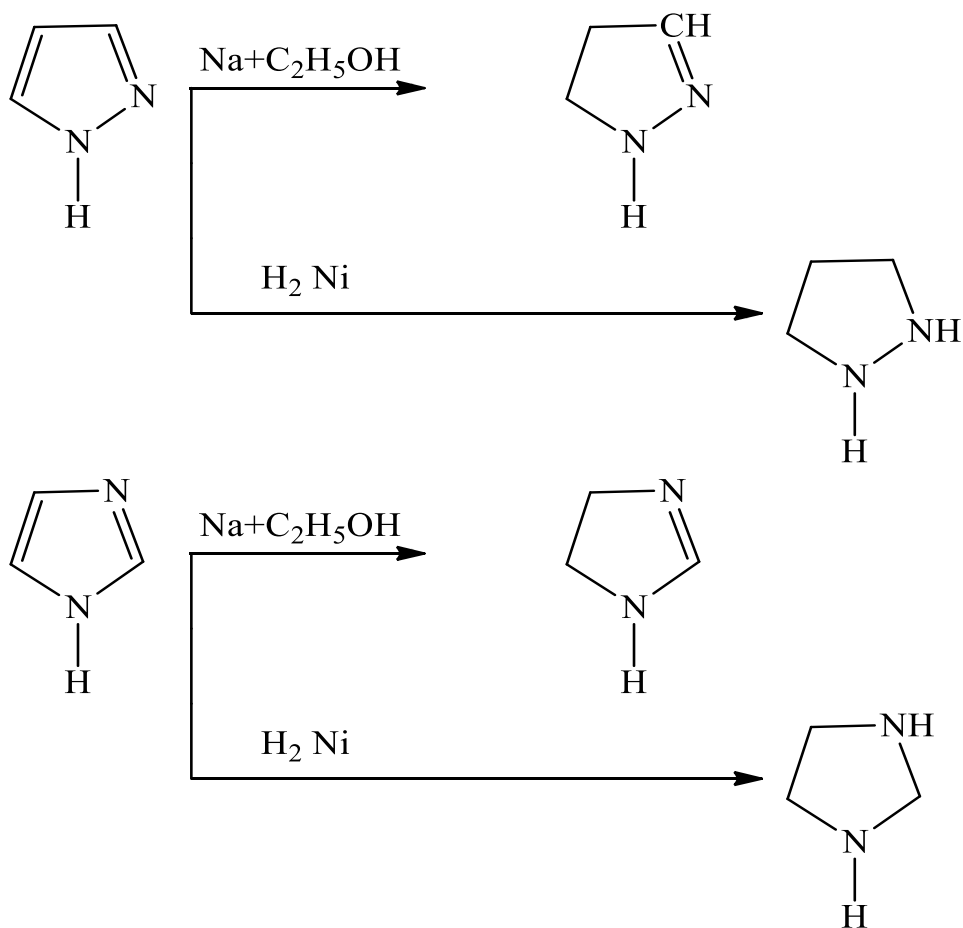
1. Реакції електрофільного заміщення



2. Кислотно-основні властивості

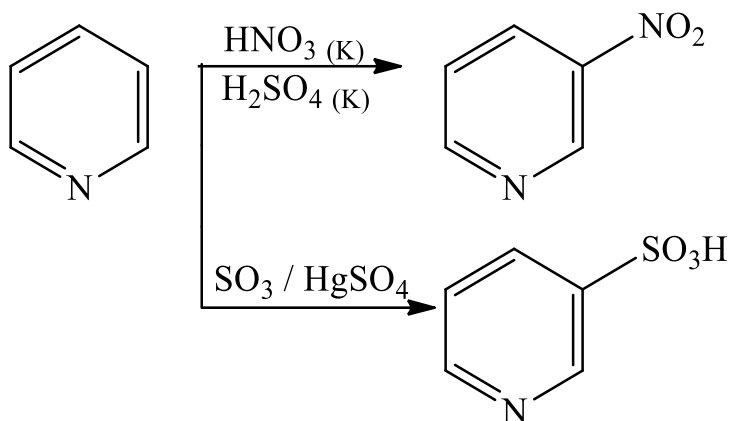


3. Відновлення



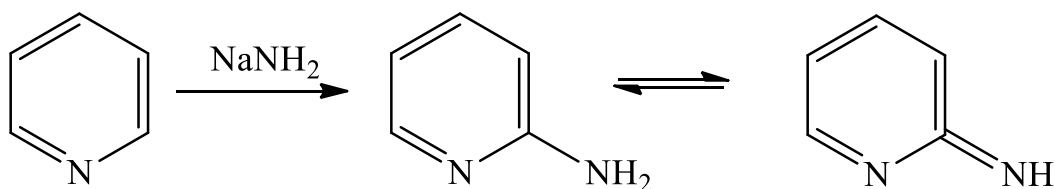
8.18.4. Піридин

1. Реакції електрофільного заміщення

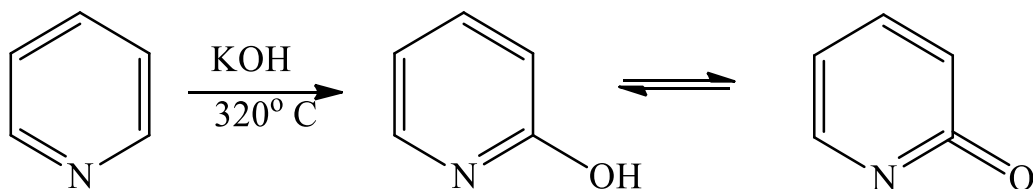


2. Реакції нуклеофільного заміщення

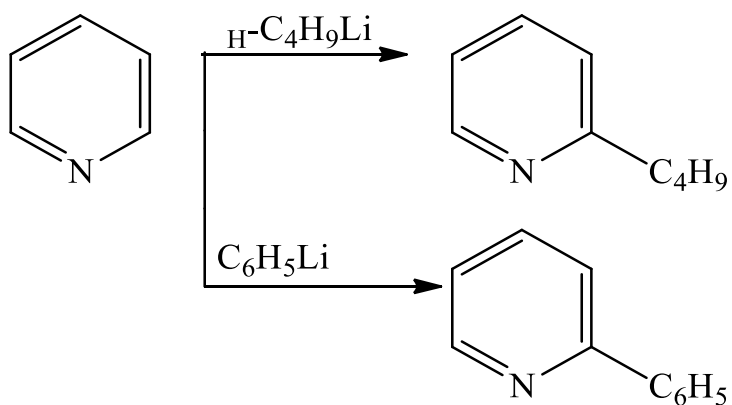
а) амінування



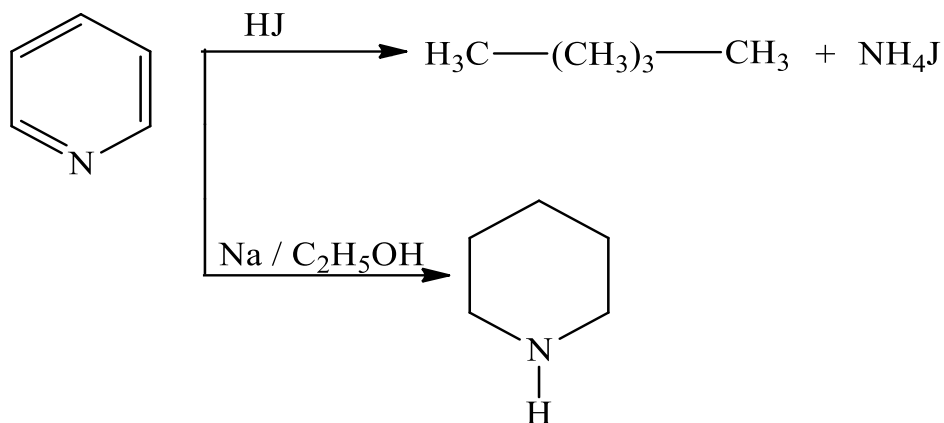
б) гідроксилювання



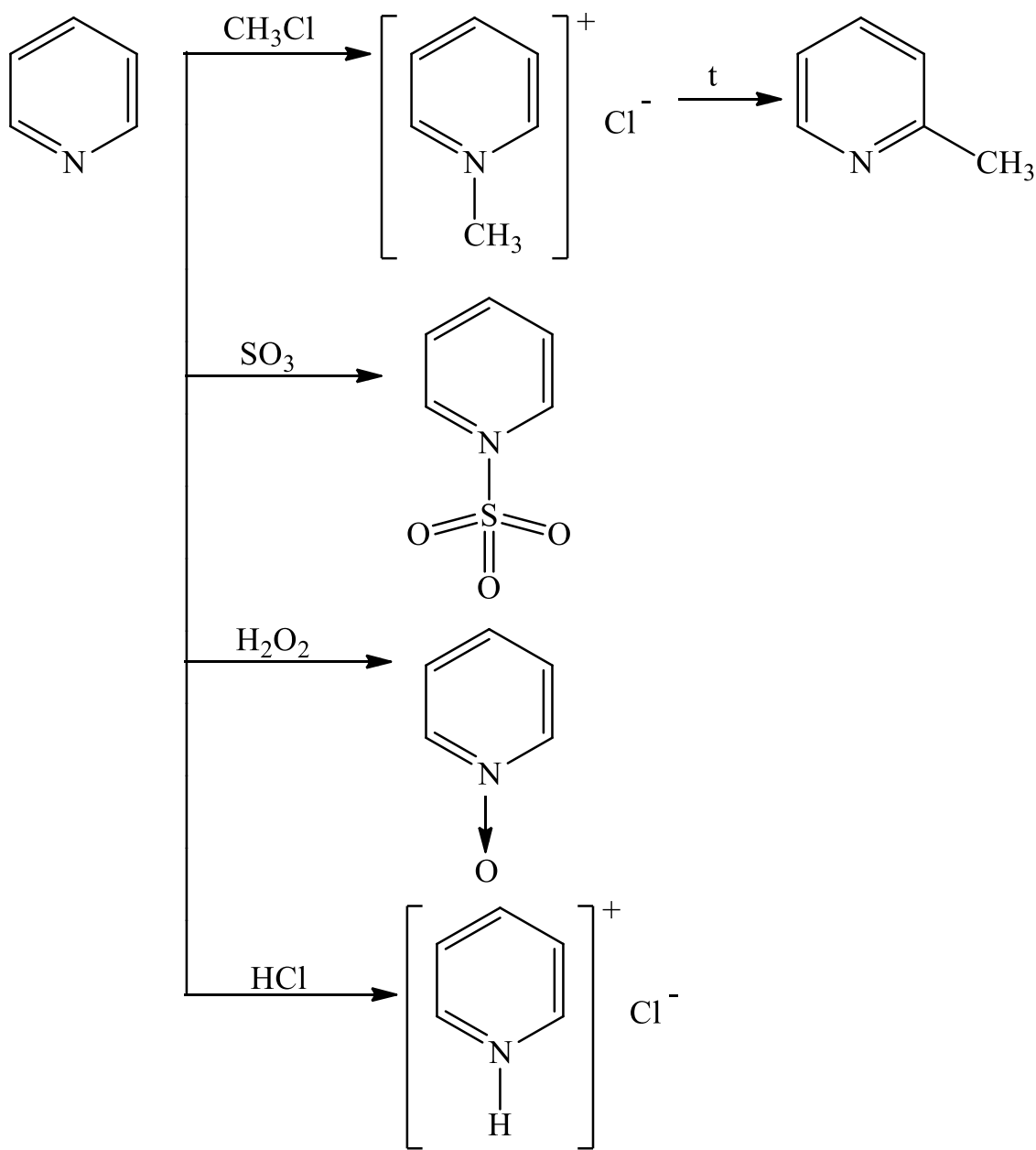
в) алкілювання



3. Відновлення

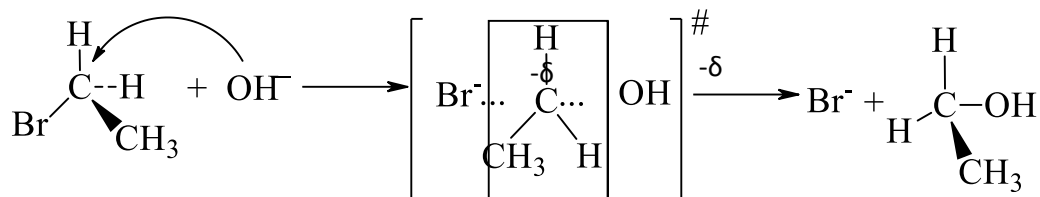
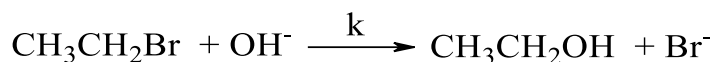


4. Основність



9. ПОНЯТТЯ ПРО МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ

Механізм реакції описується через елементарні стадії, які проходять перетворення вихідних речовин в продукти. Наприклад, гідроліз брометану відбувається за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N2):



9.1 Термінологія

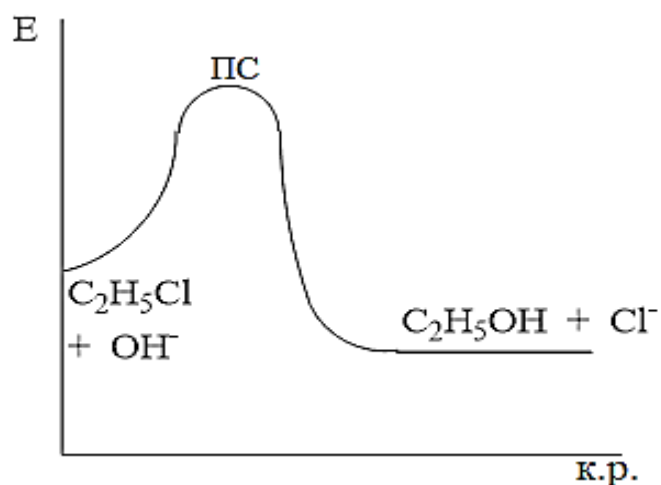
9.1.1 Назви реакцій

Залежно від природи реагенту та характеру перетворення реакції мають назви: R – радикальні; N – нуклеофільні; е – електрофільні; A – приєднання; S – заміщення; E – відщеплення.

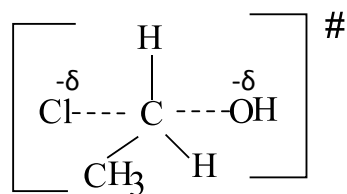
9.1.2 Перехідний стан. Проміжний продукт

Вихідні реагенти перетворюються в продукти через перехідні стани (ПС), проміжні продукти (ПП). У перехідному стані відбувається перерозподіл електронної густини зв'язків і перерозподіл зарядів, тому ПС відповідає максимум енергії на енергетичній діаграмі. Наприклад, для бімолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N2).

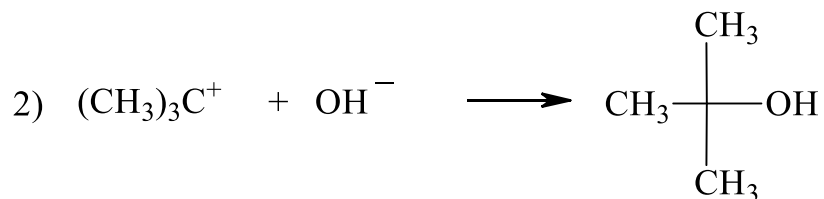
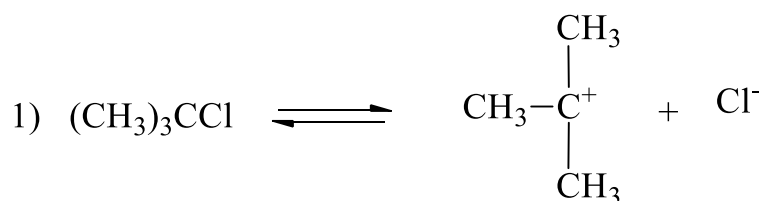
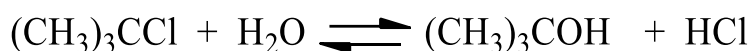
Механізм реакції можна описати енергетичною діаграмою:



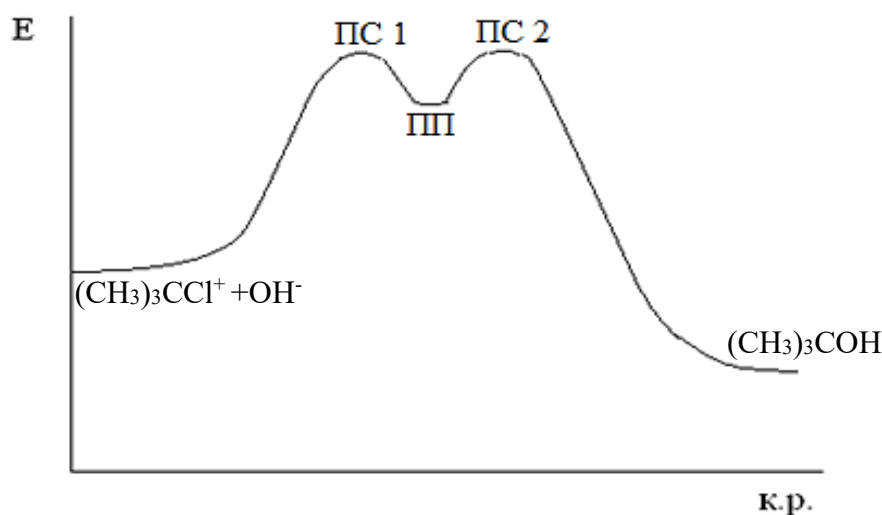
Найвищі енергія відповідає ПС



Двостадійною реакцією є мономолекулярне нуклеофільне заміщення (S_N1), яке охоплює утворення карбкатиону (ПП) та двох перехідних станів:



Для реакції (S_N1) маємо діаграму:

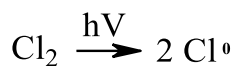


Проміжний продукт, на відміну від перехідного стану, є реальною сполукою. Вона дуже реакційноздатна. Ця частинка з високою потенціальною енергією нестійка. ПП існує дуже короткий час і перетворюється у продукти реакції.

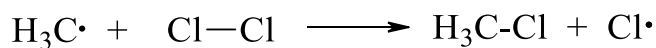
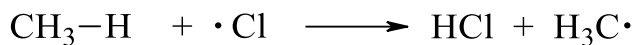
Стадія, що має найбільшу енергію активації, називається лімітуючою або швидкість визначаючою.

Проміжні продукти в органічних реакціях: карб-катиони (R_3C^+); карб-аніони (R_3C^-); радикали ($R_3C\cdot$); π – комплекси; σ – комплекси.

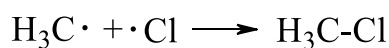
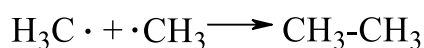
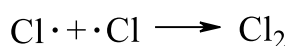
а) стадія ініціювання або зародження ланцюга



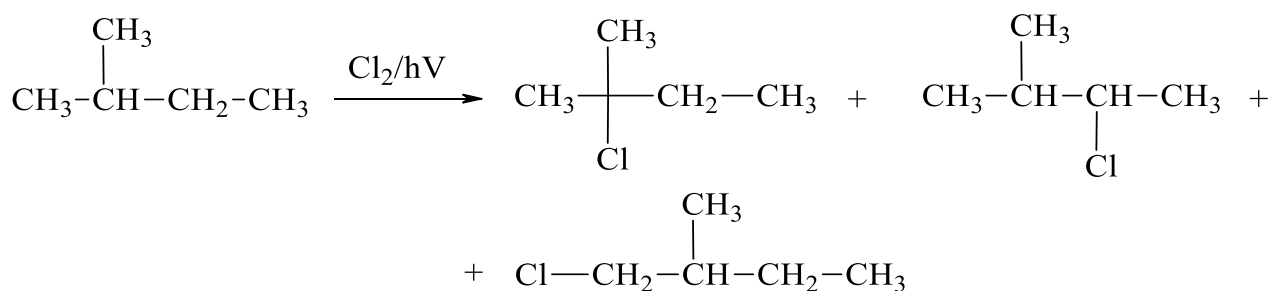
б) стадія росту ланцюга



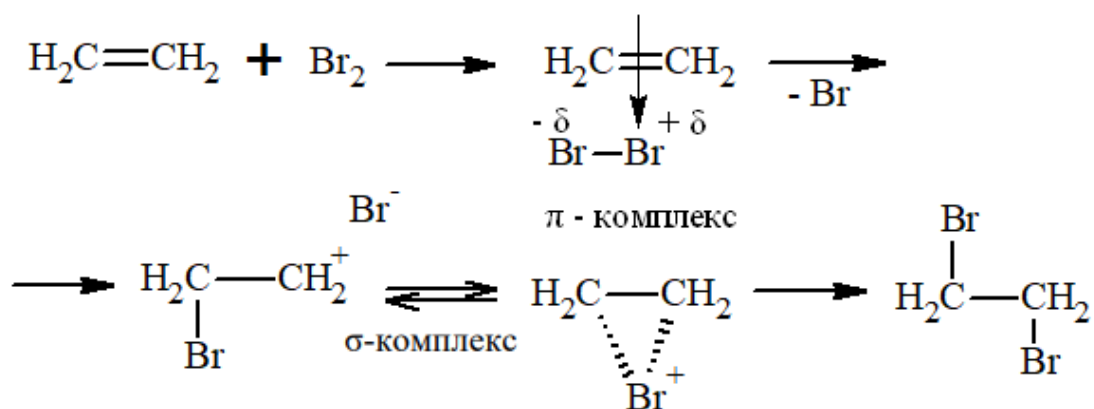
в) стадія обриву ланцюга. На цій стадії зникає радикал



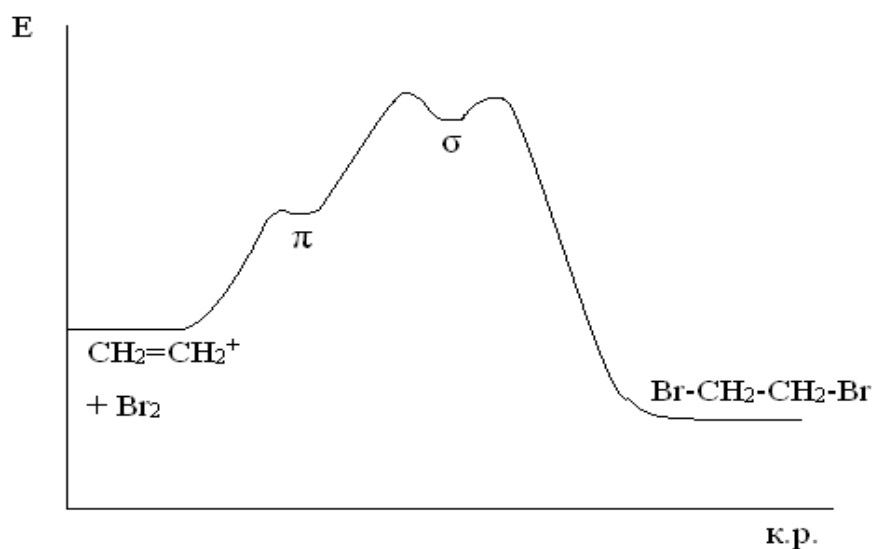
Наприклад, реакція галогенування (хлорування)



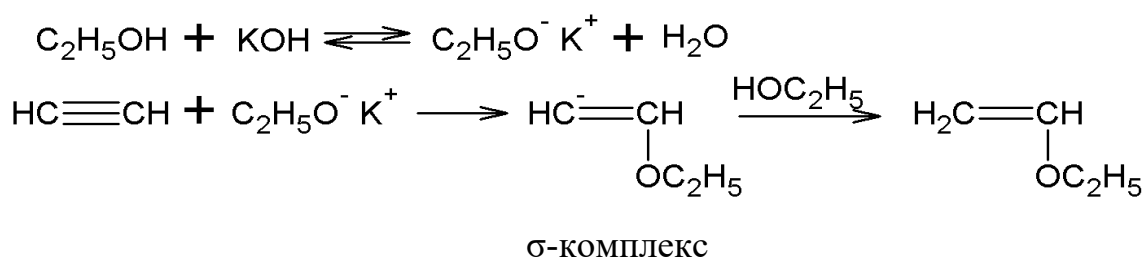
9.2.2 Механізм електрофільного приєднання (A_E)



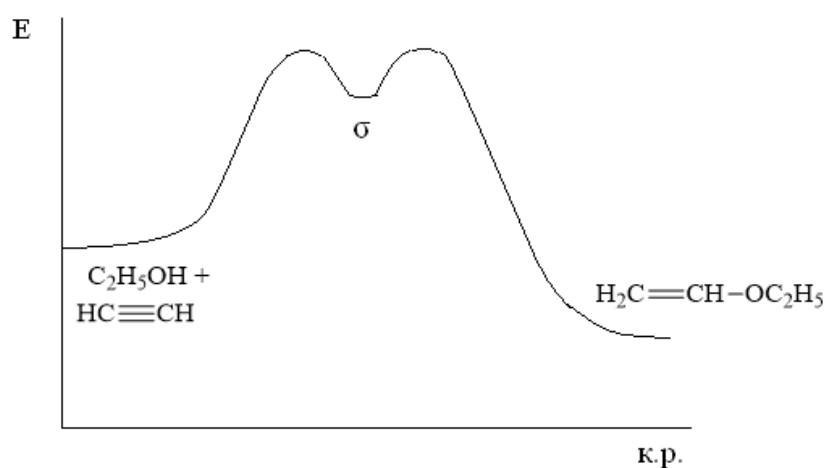
Енергетична діаграма механізму А_Е:



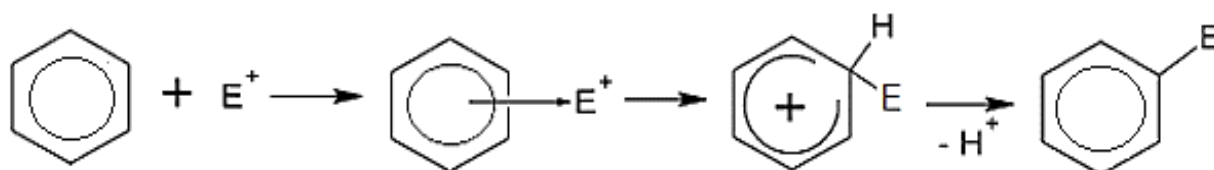
9.2.3 Механізм нуклеофільного приєднання (A_N)



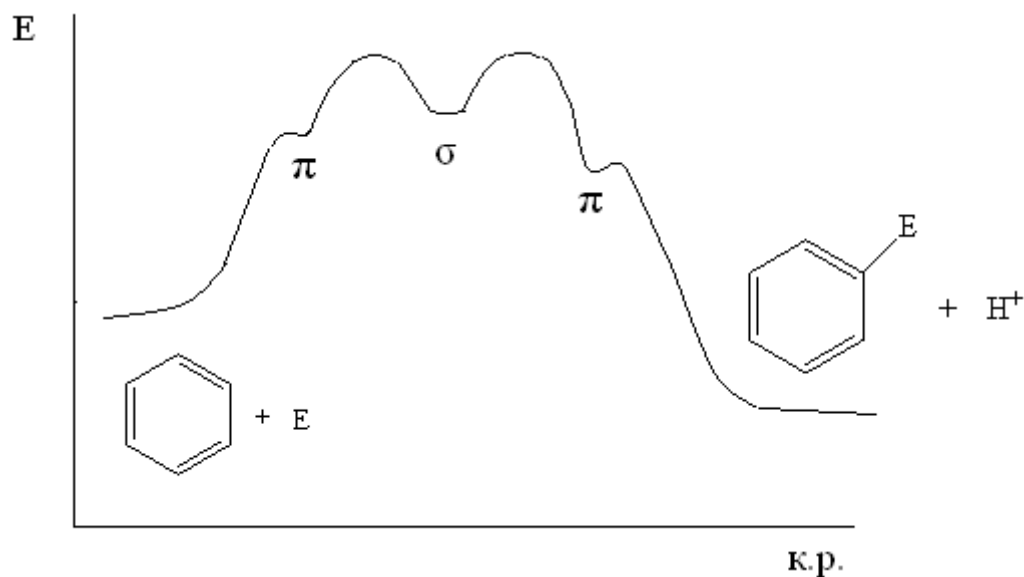
Енергетична діаграма:



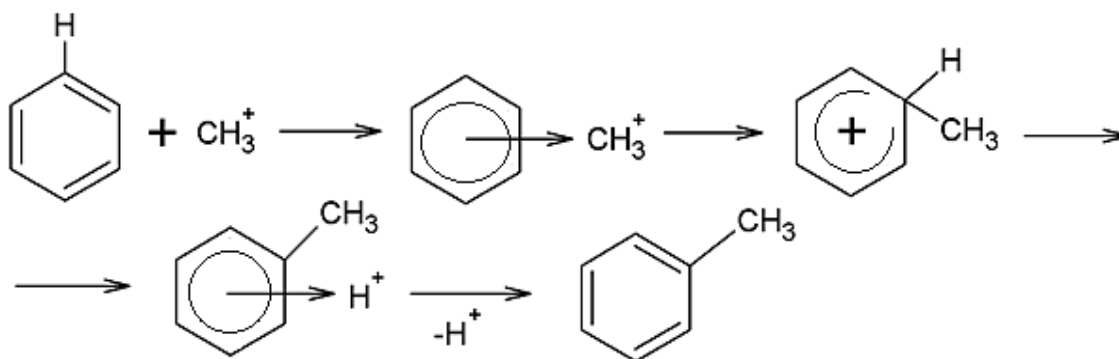
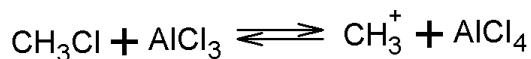
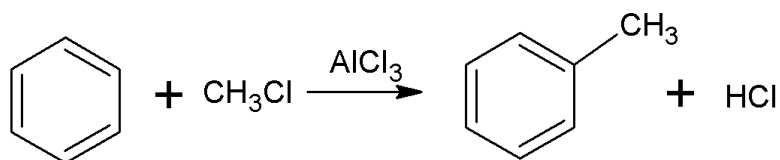
9.2.4 Механізм електрофільного заміщення (S_E):



Енергетична діаграма:

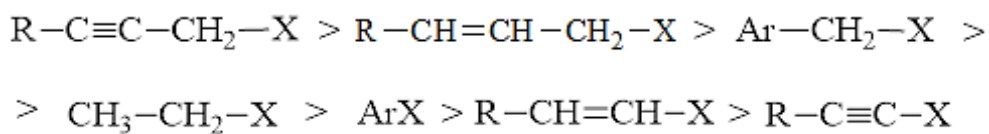


Наприклад, алкілювання бензолу відбувається за механізмом S_E :



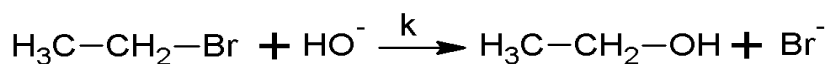
9.2.5 Механізм нуклеофільного заміщення (S_N)

Реакційна здатність в реакціях S_N зменшується в ряді

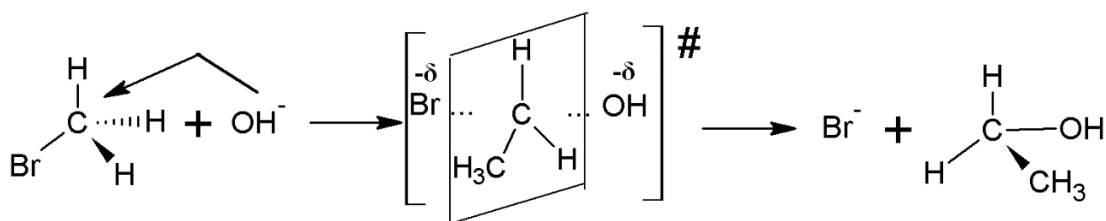


Залежно від типу атома С, у якого знаходиться Х (Cl, Br, I, OH та інші) реакції S_N поділяються на реакції S_{N2} – бімолекулярного нуклеофільного заміщення у первинного насиченого атома карбону і реакції S_{N1} – мономолекулярного нуклеофільного заміщення у третинного атома карбону; S_{NAr} – нуклеофільне заміщення в бензольному ядрі.

9.2.5.1 Механізм S_{N2} у насиченого атома вуглецю:



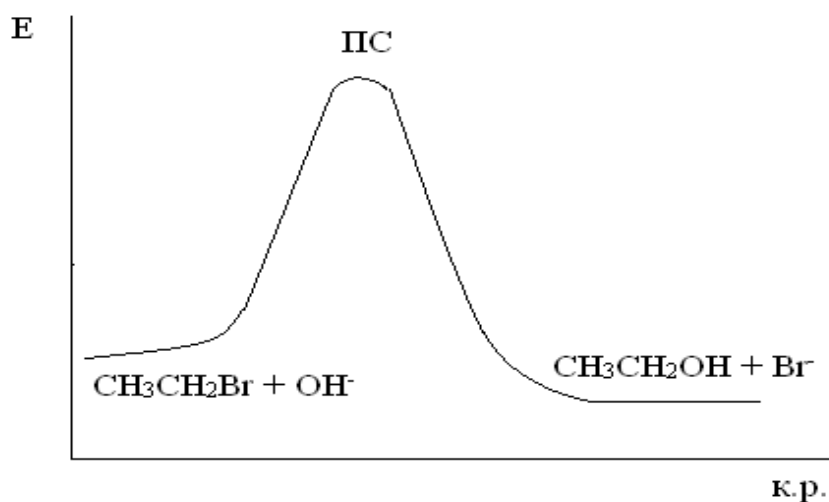
$$w = k[C_2H_5Br][OH^-] \quad n = 2$$



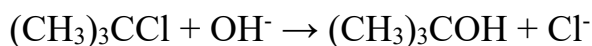
Атака з тилу

Обертання конфігурації

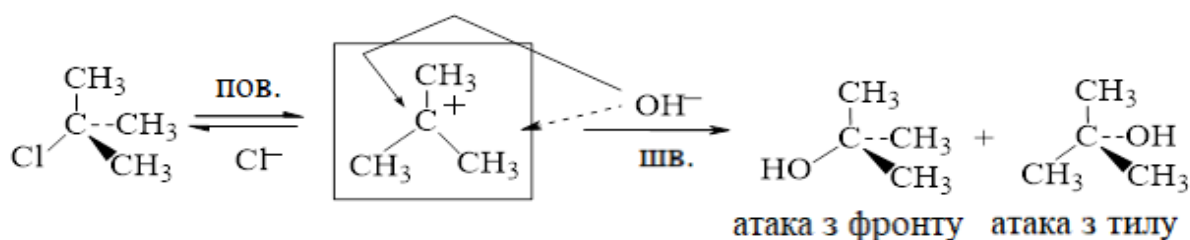
Енергетична діаграма:



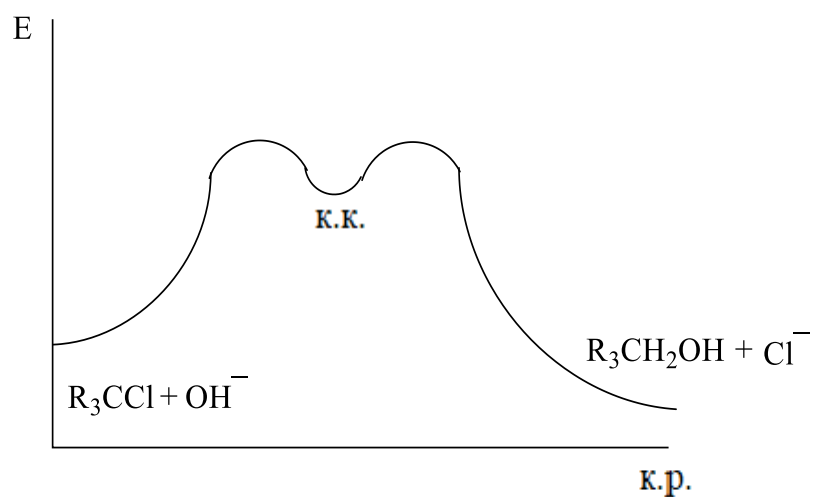
9.2.5.2 Механізм S_{N1} у насиченого атома карбону:



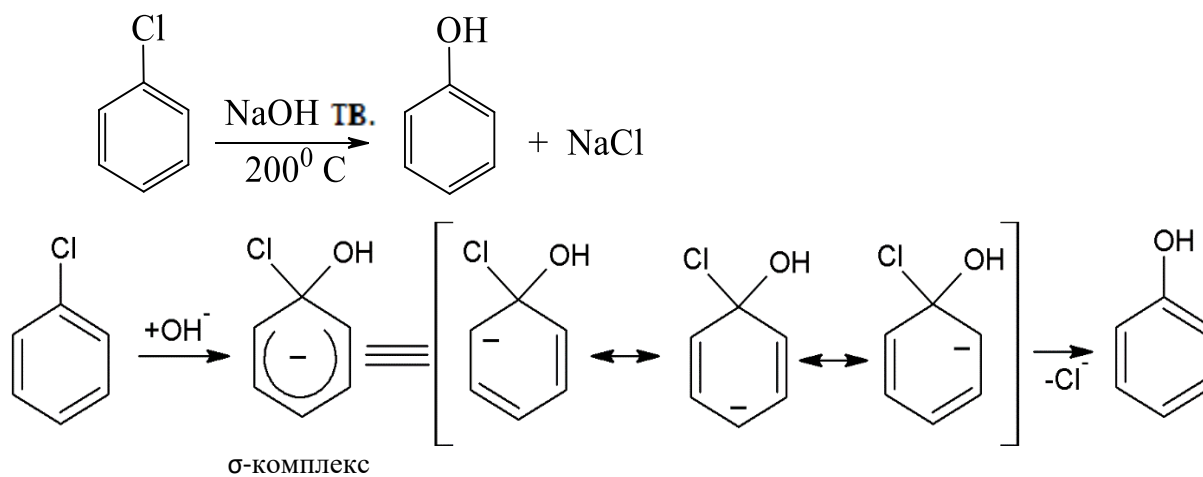
$$w = k [(CH_3)_3CCl] \quad n = 1$$



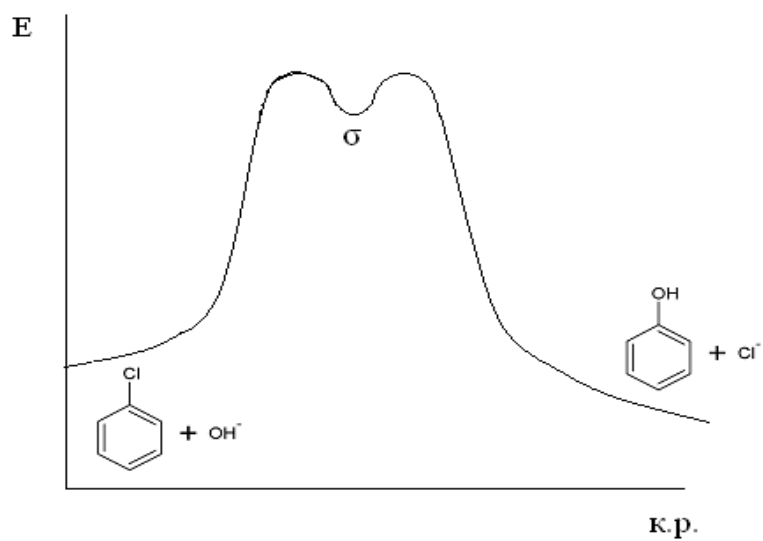
Енергетична діаграма:



9.2.5.3 Механізм S_NAr в аренах



Енергетична діаграма:



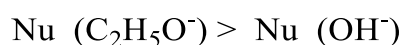
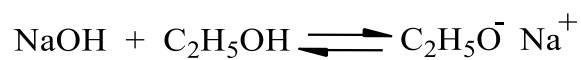
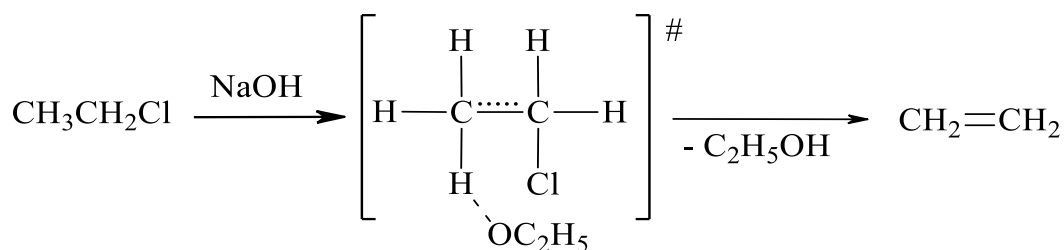
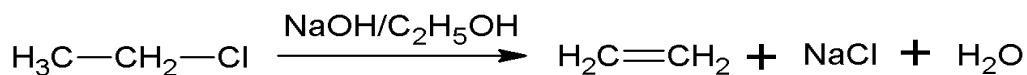
9.2.6 Механізм реакції відщеплення

Відщеплення може відбуватися за трьома механізмами:

E2, E1 – бімолекулярне та мономолекулярне відщеплення здійснюється для первинних та третинних галогенпохідних, відповідно;

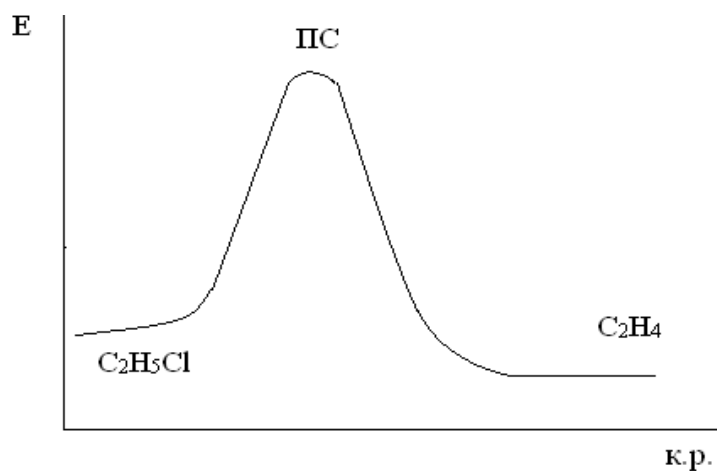
E1св – мономолекулярне відщеплення з нуклеофільною співдією.

9.2.6.1 Механізм E2

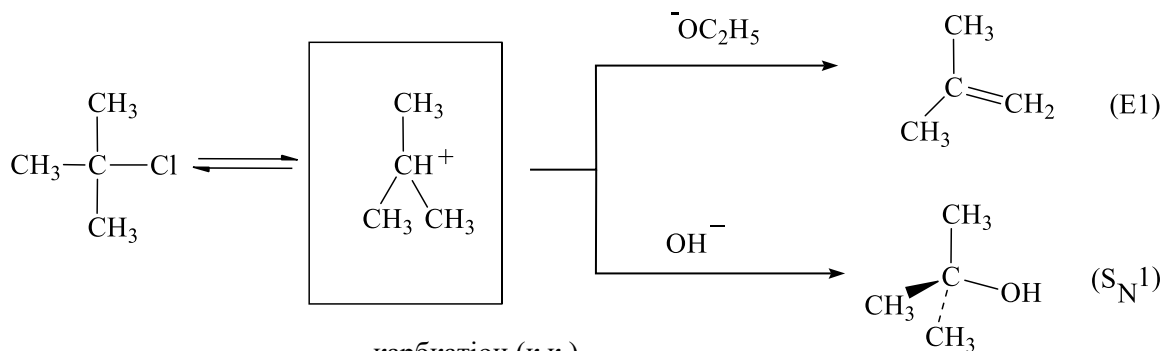


$$w = k [\text{RCl}] [\text{NaOH}]$$

Енергетична діаграма:



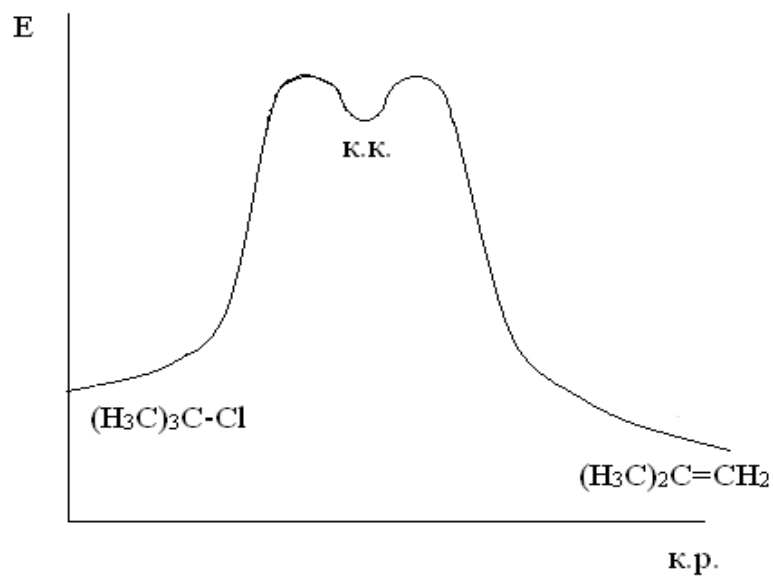
9.2.6.2 Механізм E1



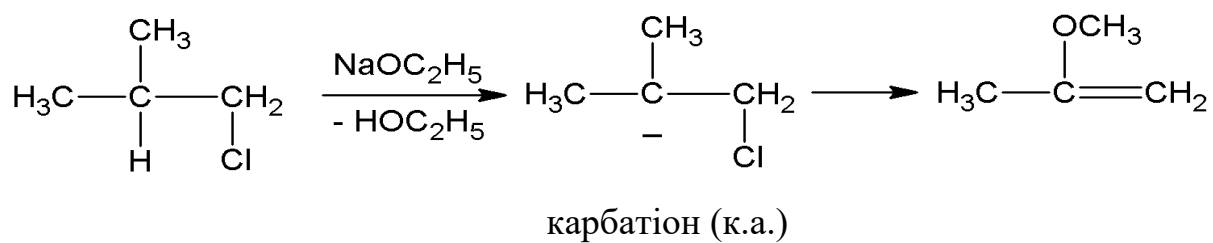
карбокатион (к.к.)

$$w = k [\text{RCl}]$$

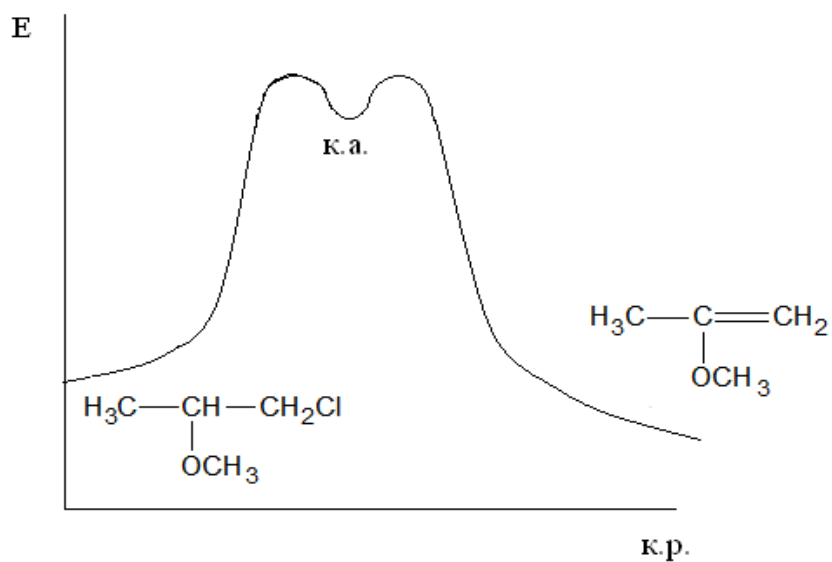
Енергетична діаграма:



9.2.6.3 Механізм E1cв



Енергетична діаграма:



ДОВІДНИКОВИЙ МАТЕРІАЛ

Таблиця 1. Густина розчинів кислот, лугів і солей різних концентрацій за 15 °С [16]

Масова частка, %	Густина, г/см ³					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	KOH	NaCl
4	1,027	1,022	1,019	1,046	1,033	1,029
8	1,055	1,044	1,039	1,092	1,065	1,059
12	1,083	1,068	1,059	1,137	1,100	1,089
16	1,113	1,093	1,079	1,181	1,137	1,119
20	1,143	1,119	1,100	1,225	1,176	1,151
24	1,174	1,145	1,121	1,268	1,218	1,184
28	1,206	1,171	1,142	1,310	1,263	–
32	1,239	1,198	1,163	1,352	1,310	–
36	1,273	1,225	1,183	1,395	1,358	–
40	1,307	1,251	–	1,437	1,409	–
44	1,342	1,277	–	1,478	1,430	–
48	1,380	1,308	–	1,519	1,511	–
52	1,419	1,328	–	1,560	1,564	–
56	1,460	1,351	–	1,601	1,616	–
60	1,503	1,373	–	1,643	–	–
64	1,547	1,394	–	–	–	–
68	1,593	1,412	–	–	–	–
72	1,640	1,429	–	–	–	–
76	1,687	1,445	–	–	–	–
80	1,732	1,460	–	–	–	–
84	1,776	1,474	–	–	–	–
88	1,808	1,486	–	–	–	–
92	1,830	1,496	–	–	–	–
96	1,840	1,504	–	–	–	–
100	1,838	1,552	–	–	–	–

Таблиця 2. Властивості неорганічних та органічних сполук [16]

Назва речовини	Формула	Mг	Густина (г/л)	T _{пл} , °C	T _{кпл} , °C	Зовнішній вигляд
1	2	3	4	5	6	7
Нітратна кислота	HNO ₃	63,01	1,502	-42	86	Безбарвна димуча рідина з їдким запахом
Аміак	NH ₃	17,03	0,771	-77,75	-33,35	Безбарвна рідина з характерним різким запахом
Перманганат калію	KMnO ₄	158,04	2,703	< 240		Темно-фіолетові крихкі кристали з металевим блиском
			0,1 н 1,013			
Гідроксид натрію	NaOH	40	2,13	327,6	1378	Біла тверда гігроскопічна речовина
			10 % 1,109			
			2 М 1,087			
			8 М 1,274			
Сульфатна кислота	H ₂ SO ₄	98,08	1,834	10,37	330 (98,3 %)	Важка безбарвна масляниста рідина
			2 Н 1,253			

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
Соляна кислота	HCl	36,46	1,639	-114,2	-85,1	Безбарвна, прозора, їдка рідина, що «димиться» на повітрі
			1 М 1,018			
			2 М 1,033			
			6 М 1,098			
Нітрат срібла (I)	AgNO ₃	169,87	4,352	212	444	Безбарвні ромбічні кристали
Бензол	C ₆ H ₆	78,11	0,879	5,533	80,1	Безбарвна рідина зі специфічним солодкуватим запахом
Гліцерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	92,10	1,260	17,9	290	Безбарвна в'язка рідина без запаху
Безойна кислота	C ₆ H ₅ COOH	122,12	1,266	122,5	249,2	Прозорі, голкоподібні кристали
Мурашина кислота	НСOОН	46,03	1,22	8,4	100,8	Безбарвна рідина з різким запахом
			40 % 1,0927			
<i>n</i> -нітроанілін	⁴ -NO ₂ -C ₆ H ₄ NH ₂	138,13	1,437	240-242	-	Жовті багатогранні голки

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
β -нафтол	$C_{10}H_7OH$	144,17	1,217	93	351	Безбарвні кристали, мають слабкий запах фенолу
Бензальдегід	C_6H_5CHO	106,13	1,049	-26	179	Безбарвна рідина з характерним запахом гіркого мигдалю
<i>o</i> -фенілендіамін	$C_6H_8N_2$	108,14	1,142	102-103	256-258	Білий порошок
Нітрит натрію	$NaNO_2$	69,0	2,168	271	> 320	Білий кристалічний порошок
Ацетат натрію	CH_3COONa	82,03	1,45	328		Білі кристали зі слабким запахом оцтової кислоти
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	58,08	0,792	-95,35	56,24	Безбарвна літка рідина з характерним різким запахом

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
Йодид калію	KI	166,01	3,18	680–686	1 323	Безбарвна кристалічна сіль, що жовтіє на світлі
Йод	I ₂	253,8	4,94	113,5	-	Тверда речовина, темно-фіолетові кристали зі слабким металічним блиском і специфічним запахом
Етиловий спирт	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,789	-114,6	78,37	Безбарвна рідина із слабким «алкогольним» запахом
Сульфанілова кислота	C ₆ H ₇ NO ₃ S	173,2	1,500	280	-	Кристали від білого до сірого кольору
Анілін	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	1,022	-6,2	184,4	Безбарвна масляниста рідина з характерним запахом

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
Антрацен	$(C_6H_4CH)_2$	178,24	1,25	216	342,3	Безбарвні кристали
Малейновий ангідрид	$C_4H_2O_3$	98,06	0,934	54	202	Порошок білого кольору
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,14	0,867	64	273–274	Безбарвна рідина з характерним запахом

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1..... ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ	4
1.1 Правила роботи з кислотами та лугами	8
1.2 Робота з бромом	8
1.3 Робота з металічним натрієм	9
1.4 Робота з токсичними речовинами	10
1.5 Правила роботи з вогне- та вибухонебезпечними речовинами	11
1.6 Правила роботи під зменшеним тиском	12
1.7 Перша медична допомога у разі нещасних випадків	12
1.8 Гасіння місцевої пожежі і одягу, що горить	13
2... ОСНОВНІ МЕТОДИ РОБОТИ, ВИДІЛЕННЯ ТА ОЧИСТКИ РЕЧОВИН	14
2.1 Лабораторне обладнання	14
2.2 Кристалізація	15
2.3 Возгонка (сублімація)	19
2.4 Перегонка	19
2.5 Хроматографія	24
3..... ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ФІЗИЧНИХ КОНСТАНТ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	31
3.1 Визначення температури топлення (плавлення)	31
3.2 Визначення температури кипіння	32
4. АТЛАС ХІМІЧНОГО ПОСУДУ	34
5. МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	40
5.1 Лабораторна робота № 1. Очистка органічної сполуки перекристалізацією з розчинника	40
5.2 Лабораторна робота № 2. Очистка органічної сполуки перекристалізацією з органічного розчинника	41
5.3 Лабораторна робота № 3. Очистка бензойної кислоти методом сублімації (возгонки)	42
5.4 Лабораторна робота № 4. Хроматографічне розділення суміші ізомерних нітроанілінів методом тонкошарової хроматографії	43

6. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ («МАЛИЙ ПРАКТИКУМ»)	45
6.1 Лабораторна робота № 1. Вуглеводні	45
6.2 Лабораторна робота № 2. Спирти та карбонільні сполуки	47
6.3 Лабораторна робота № 3. Карбонові кислоти та їхні функціональні похідні	51
6.4 Лабораторна робота № 4. Вуглеводи	52
6.5 Лабораторна робота № 5. Властивості винної кислоти	56
6.6 Лабораторна робота № 6. Властивості глюкози	58
6.7 Лабораторна робота № 7. Реакція Селіванова на фруктозу	59
6.8 Лабораторна робота № 8. Властивості сахарози	60
6.9 Лабораторна робота № 9. Властивості амінокислот	61
7. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	65
7.1 Зразок оформлення лабораторної роботи	65
7.2 Лабораторна робота № 1. п-Нітроаніліновий червоний []	70
7.3 Лабораторна робота № 2. Синтез йодоформу [,]	71
7.4 Лабораторна робота № 3. Дибензальацетон []	72
7.5 Лабораторна робота № 4. Синтез азобарвника 4-аміно-4'-сульфоазобензолу	73
7.6 Лабораторна робота № 5. Синтез барвника β-нафтолоранж []	74
7.7 Лабораторна робота № 6. Бензімідазол	76
7.8 Лабораторна робота № 7. Аддукт антрацену з малеїновим ангідридом	77
7.9 Лабораторна робота № 8. Феноксиоцтова кислота	78
8. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	80
8.1 Алкани	80
8.2 Алкени	81
8.3 Алкадієни	83
8.4 Алкіни	84
8.5 Циклічні вуглеводні	85
8.6 Арени	88
8.7 Галогенпохідні вуглеводнів	90
8.8 Спирти та феноли	91
8.9 Прості ефіри (етери)	94

8.10 Карбонільні сполуки.....	96
8.11 Карбонові кислоти	99
8.12 Нітрогенвмісні сполуки.....	101
8.13 Елементорганічні сполуки	107
8.14 Гідроксикислоти.....	108
8.15 Оксокислоти	110
8.16 Амінокислоти	112
8.17 Вуглеводи.....	113
8.18 Гетероциклічні сполуки	116
9. ПОНЯТТЯ ПРО МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ	122
9.1 Термінологія.....	122
9.2 Механізми органічних реакцій	124
ДОВІДНИКОВИЙ МАТЕРІАЛ	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	140

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Механізми органічних реакцій: навч. посіб. / уклад. О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Ю. М. Беспалько. Вінниця: ДонНУ, 2016. 60 с.
2. Швед Е. Н., Синельникова М. А., Беспалько Ю. Н. Кинетические аспекты реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием комплексов аминов с трифторидом бора. *Вопросы химии и химической технологии*. 2016. Т. 3(107). С. 36–39.
3. Теорія електронних зміщень в органічних молекулах: навч. посіб. / уклад. О. М. Швед, Ю. М. Беспалько, М. А. Сінельникова. Вінниця: ДонНУ, 2015. 56 с.
4. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Москва: МГУ, 1999. Т. 1. 55 с.
5. Петров А. А., Бальян Х. В., Троценко А. Т. Органическая химия. Москва: Высш. школа, 1981. 592 с.
6. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартсона, У. Д. Оллиса. Москва: Химия, 1981. Т. 1. 735 с.;
1982. Т. 2. 55 с.; Т. 3. 735 с.;
1983. Т. 4. 720 с.; Т. 5. 718 с.;
1984. Т. 6. 544 с.; Т. 7. 471 с.;
1985. Т. 8. 751 с.; Т. 9. 798 с.;
1986. Т. 10. 704 с.; Т. 11. 735 с.;
1988. Т. 12. 912 с.
7. Нейланд О. Я. Органическая химия. Москва: Высшая школа, 1990. 592 с.
8. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2000. 864 с.
9. Аграномов Е. С., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Москва: Химия, 1974. С. 153–154.

10. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Москва: МГУ, 1974. 295 с.
11. Гитис С. С., Глаз А. И., Иванов А. В. Практикум по органической химии. Органический синтез. Москва: Высш. школа. 1991. С. 147.
12. Смолина Т. А., Васильева Н. В., Куплетская Н. Б. Практические работы по органической химии: Малый практикум. Москва: Просвещение. 1986. 72 с.
13. Васильева Н. В. Органический синтез. Москва: Просвещение, 1986. С. 270–271.
14. Куплетская Н. Б., Птицына О. А., Тимофеева В. К. Органический синтез. Москва: Просвещение, 1986. С. 170–171.
15. Храмкина М. Н. Практикум по органическому синтезу. Москва: Химия, 1969. 259 с.
16. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987. 830 с.

ДЛЯ ПОДАТОК

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

Швед Олена Миколаївна
Богза Сергій Леонідович
Бахалова Євгенія Анатоліївна
Ситник Наталія Сергіївна

**ПРАКТИКУМ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.
РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Навчальний посібник

Редактор А. О. Цяпало
Технічний редактор Т. О. Алімова

Підписано до друку 27.07.2021 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 8,37
Тираж 100 прим. Зам. № 52

Донецький національний університет імені Василя Стуса,
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018 р.